



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

Rodrigo Alchaar de Faria

**BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO
CAULIM DA REGIÃO DE PRADO (BA)**

Trabalho Final de Curso

UFRJ
Rio de Janeiro
2019

Rodrigo Alchaar de Faria

BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM DA REGIÃO DE PRADO (BA)

Trabalho Final de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Geologia, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de grau em Geologia.

Orientadora: Helena Polivanov - Depto. Geologia/UFRJ
Orientador externo: Roberto Carlos da Conceição Ribeiro - LACON/CETEM

UFRJ

Rio de Janeiro

2019

RODRIGO ALCHAAR DE FARIA

Beneficiamento e Caracterização do Caulim da Região de Prado (BA) /
Rodrigo Alchaar de Faria – Rio de Janeiro: UFRJ, Instituto de Geociências, 2019.

xi, 47 p.

Trabalho Final de Curso: Graduação em Geologia – Universidade Federal
do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia,
2019.

Orientadores: Helena Polivanov e Roberto Carlos da Conceição Ribeiro.

1. Caulim 2. Beneficiamento do minério 3. Caracterização tecnológica

Rodrigo Alchaar de Faria

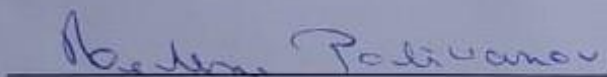
Beneficiamento e caracterização do Caulim da região de Prado (BA)

Trabalho Final de Curso apresentado ao
Programa de Graduação em Geologia, da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de grau em Geologia.

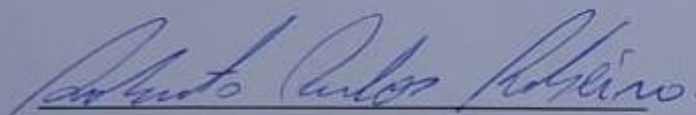
Orientadora: Helena Polivanov - Depto. Geologia/UFRJ
Orientador externo: Roberto Carlos da Conceição
Ribeiro - LACON/CETEM

Aprovado em: 27 / 3 / 2019

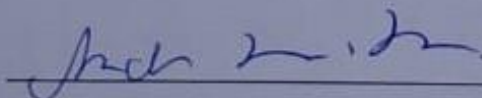
Por:



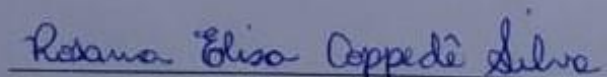
Helena Polivanov, UFRJ



Roberto Carlos da C. Ribeiro, CETEM



Andrea Ferreira Borges, UFRJ



Rosana Coppedê, CETEM

Dedico esse trabalho à minha mãe,
primeira e eterna professora, e ao meu pai,
grande conselheiro e inspiração.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, a quem devo todas as coisas da minha vida.

Aos meus pais que sempre me incentivaram e estiveram comigo durante todo esse percurso.

Aos meus irmãos, pelo companheirismo e amizade.

Não poderia deixar de agradecer a todos os mestres que passaram por minha vida, especialmente a minha mãe, que me alfabetizou e sempre me estimulou a estudar.

Gostaria de agradecer a todos meus colegas da Geologia 2014 e aos colegas do Departamento Acadêmico da Geologia, que fizeram parte do meu percurso. Alguns, em especial, se tornaram muito mais que colegas, e a esses, não posso deixar de fazer menção: Adison, Adriano, Batista, Fernanda, Guido, Marcos, Mariah e Manuella, muito obrigado por suas amizades.

Gostaria de agradecer à Núria F. Castro e ao Roberto Carlos da C. Ribeiro, que me possibilitaram ter acesso ao Laboratório de Conservação e Alterabilidade de Materiais de Construção (LACON), e a todos os técnicos que me auxiliaram no CETEM, em especial Severino Marques.

Agradeço à professora Helena, pela orientação do trabalho.

Ao CETEM, pela infraestrutura, apoio, equipamentos cedidos e análise realizadas.

E a UFRJ, uma das melhores universidades do Brasil, muito obrigado pela infraestrutura, pelos professores, pelos campos e por todo conhecimento adquirido nesses últimos cinco anos de graduação.

Resumo

DE FARIA, Rodrigo Alchaar. Rio de Janeiro, 2019. 47 p. Trabalho Final de Curso (Geologia) - Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O trabalho consistiu em analisar uma amostra de caulim da região de Prado, sul da Bahia, e submeter esse material a ensaios de beneficiamento e caracterização tecnológica, visando a concentração da caulinita para aplicações industriais. Foram realizadas duas etapas no processo de beneficiamento a úmido do minério. A primeira teve por objetivo observar em quais peneiras ocorreriam a concentração das principais fases minerais desse material (caulinita e quartzo), sendo utilizadas 11 diferentes peneiras, com diâmetros variando de 1,19 a 0,44 mm. A segunda fundamentou-se em utilizar 3 peneiras (1,68; 0,053 e 0,044 mm) para se fazer o balanço de massa, e em adicionar o processo de centrifugação, através da centrífuga Bird, às amostras com tamanhos de partículas abaixo de 0,053 e 0,044 mm. Os produtos da centrífuga (grossos e finos), somados com o material retido na peneira de 1,68 mm e o *run of mine* (ROM), foram preparados para serem ensaiados tecnologicamente. A caracterização tecnológica utilizou-se de quatro diferentes métodos para a avaliação do caulim: fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS e espectroscopia na região do infravermelho (IV). Os resultados da primeira etapa do beneficiamento nos mostram que o percentual de silício varia pouco nas 8 primeiras peneiras (1,19 a 0,105 mm), e só a partir da peneira de 0,074 tem-se uma queda do silício em contraste com o crescimento do alumínio. Na segunda etapa obteve-se o resultado do balanço de massa, com 9% do material retido na peneira de 1,68 mm e 91% nas peneiras de 0,053 e 0,044. Pelo FRX, pudemos observar a composição química média do material, com predomínio dos óxidos de silício e alumínio. Através do DRX indicou-se a presença do quartzo e da caulinita. No MEV-EDS, constatou-se a diminuição das partículas, resultante do beneficiamento, e reiterou a presença dos óxidos de silício e alumínio. Por meio do IV, ratificou-se a ocorrência do quartzo e da caulinita. Por fim, concluiu-se que os métodos utilizados no trabalho se mostraram eficientes para a concentração da caulinita, viabilizando a aplicação do material avaliado em alguns setores industriais, como os de concreto, catalisador e borracha.

Palavras-chave: Caulim; Beneficiamento a úmido; Caracterização tecnológica.

Abstract

DE FARIA, Rodrigo Alchaar. Rio de Janeiro, 2019. 47 p. Trabalho Final de Curso (Geologia) - Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

The work consisted of analyzing a sample of kaolin from the Prado region, southern Bahia, and subjecting this material to processing and technological characterization tests, aiming at the concentration of the kaolinite for industrial applications. Two steps were carried out in the wet process of the ore. The first one had as objective to observe in which sieves would occur the concentration of the main mineral phases of this material (kaolinite and quartz), using 11 different sieves, with diameters varying from 1.19 to 0.44 mm. The second was based on using 3 sieves (1.68, 0.053 and 0.044 mm) to make the mass balance, and to add the centrifugation process, through the Bird centrifuge, to samples with particle sizes below 0.053 and 0.044 mm. The centrifuge products (coarse and fine), together with the material retained in the 1.68 mm sieve and the run of mine (ROM), were prepared to be technologically tested. Four different methods were used for the evaluation of kaolin: X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with EDS and infrared spectroscopy (IV). The results of the first processing step show that the percentage of silicon varies little in the first 8 sieves (1.19 to 0.105 mm), and only from the sieve of 0.074 does the aluminum silicon fall. In the second step the mass balance was obtained, with 9% of the material retained in the sieve of 1.68 mm and 91% in the sieves of 0.053 and 0.044. By FRX, we could observe the average chemical composition of the material, with predominance of silicon and aluminum oxides. Through the XRD the presence of quartz and kaolinite was indicated. In the SEM-EDS, the decrease of the particles, resulting from the beneficiation, was confirmed and the presence of the silicon and aluminum oxides was confirmed. And through IV, the occurrence of quartz and kaolinite was ratified. Finally, it was concluded that the methods used in the work proved to be efficient in the concentration of kaolinite and could therefore be used in some industrial sectors, such as concrete, catalyst and rubber.

Key-words: Kaolin; Wet-processing; Technological characterization.

Lista de Figuras

Figura 1: Modelo estrutural do mineral caulinita. Em destaque estrutura mineralógica do tipo 1:1. Fonte: http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com (2014).....	3
Figura 2: Principais depósitos de Caulim do Brasil. Fonte: Luz e Damasceno(1993). 4	
Figura 3: Principais usos do caulim em papel. Fonte Luz et al. (2005).	6
Figura 4: Principais aplicações do caulim. Fonte: Roskil (1996), apud Silva et al. (2007).....	10
Figura 5: Localização das duas maiores companhias de mineração de caulim do Brasil. Fonte: Google Earth (acesso em 02/02/2019).....	11
Figura 6: Mina RCC em Ipixuna do Pará. Fonte: http://www.imerysnopara.com.br (acesso em 02/02/2019).....	12
Figura 7: Caulim processado pela CADAM, na Mina do Felipe Amapá. Fonte: https://www.kaminllc.com/portuguese/plantsandoperations.html (acesso em 03/02/2019)	12
Figura 8: Localização do município de Prados referente a sua posição no país e no estado da Bahia. Fonte: Google Earth (acesso em 03/03/2019).....	20
Figura 9: Tabuleiro costeiro e falésia no litoral de Prado. Fonte: http://ifesgeomine.blogspot.com (acesso em 20/02/2019)	21
Figura 10: Domínios tectônicos estado da Bahia. Em destaque – vermelho – a localização da região de Prados, situada em área com coberta sedimentar cenozóica. Fonte: Dalton de Souza et al., 2003. CPRM (acesso em 15/03/2019). ...	22
Figura 11: Mapa geológico do extremo sul do estado da Bahia. Em destaque – amarelo – a localização da região de Prados, situada no contexto geológico do Grupo Barreiras. Fonte: Souza <i>et al.</i> , 2003. CPRM (acesso em 15/03/2019).	23
Figura 12: Aspecto geral da amostra.	24
Figura 13: Tanque de escrubagem.	25
Figura 14: A - Peneiramento em 1,68 mm; B - peneiramento em 0,053 mm; C - Peneiramento em 0,044 mm; D - Passante em 0,044 mm.....	26
Figura 15: Fluxograma de beneficiamento do material. Fonte: alterado de Ribeiro, R. C., 2018.....	27
Figura 16: Centrífuga BIRD.	28
Figura 17: A - Amostra Run of mine (ROM); B - Amostra de 1,68 mm (10 #); C - Amostra 0,053 mm grosso (270 #) D – Amostra 0,053 mm (270 #) fino; E - Amostra 0,044 mm (325 #) Grosso; e F - Amostra 0,044 mm (325 #) Fino.....	29

Figura 18: Pulverizador de bolas e peneira de 100 μm .	30
Figura 19: Peneiramento e quarteamento do material.	30
Figura 20: A - Pesagem ; B – Prensagem para produção das pastilhas; C - Espectrômetro raios-X (WDS-1).	31
Figura 21: Equipamento onde são realizados ensaios com a técnica de difração de raios-X (DRX).	32
Figura 22: MEV com EDS acoplado.	33
Figura 23: Equipamento onde foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho.	33
Figura 24: Gráfico da composição química (%) da amostra em cada fração granulométrica.	34
Figura 25: Difração de raios-X da amostra Run of mine (ROM).	37
Figura 26: Difração de raios-X da amostra < 0,053 mm fino.	37
Figura 27: Difração de raios-X da amostra < 0,044 mm fino.	38
Figura 28: Difração de raios-X da amostra < 0,044 mm grosso.	38
Figura 29: A - Imagem da amostra Run of mine com ampliação de 30 e 400x; B - Imagem da amostra 0,044 mm grosso com ampliação de 30 e 400x; C - Imagem da amostra 0,044 mm fino com ampliação de 30 e 400x.	39
Figura 30: MEV Run of mine.	40
Figura 31: MEV com EDS da amostra 0,053 mm grosso 1.	40
Figura 32: MEV com EDS da amostra 0,053 mm grosso 2.	41
Figura 33: MEV com EDS da amostra 0,053 mm fino.	41
Figura 34: MEV com EDS da amostra 0,044 mm grosso.	41
Figura 35: MEV com EDS da amostra 0,044 mm fino.	42
Figura 36: Espectro Infravermelho da amostra ROM.	43
Figura 37: Espectro Infravermelho da amostra 0,053 mm grosso.	43
Figura 38: Espectro Infravermelho da amostra 0,053 mm fino.	43
Figura 39: Espectro Infravermelho da amostra 0,044 mm grosso.	44
Figura 40: Espectro Infravermelho da amostra 0,044 mm fino.	44

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reserva e Produção mundial de caulim. Fonte: ANM, Sumário Mineral 2016 V.36.	11
Tabela 2: Principais estatísticas do caulim no Brasil. Fonte: Fonte: ANM, Sumário Mineral 2016 V.36.	14
Tabela 3: Balanço de Massa do processo.....	35
Tabela 4: Percentual dos elementos detectados, em óxido.	36

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	1
3. BASE CONCEITUAL.....	2
3.1 Histórico do Caulim	2
3.1 Caulinita.....	2
3.2 Classificação dos Depósitos Cauliníticos.....	3
3.2.1 Depósitos Primários	4
3.3 Aplicações na Indústria.....	6
3.3.1 Papel.....	6
3.3.2 Cerâmica	7
3.3.3 Tintas.....	8
3.3.4 Borracha	8
3.3.5 Fibras de Vidro.....	8
3.3.6 Catalisadores.....	9
3.3.7 Concreto	9
3.4 Produção	10
3.5 Importação	13
3.6 Exportação	13
3.7 Consumo Interno.....	14
3.8 O Beneficiamento do caulim	15
3.8.1 Beneficiamento a seco.....	15
3.8.2 Beneficiamento a úmido.....	15
3.8.2.1 Dispersão.....	16
3.8.2.2 Desareamento.....	16
3.8.2.3 Fracionamento	16
3.8.2.4 Separação Magnética	16
3.8.2.5 Alvejamento Químico	16
3.8.2.6 Filtragem	17
3.8.2.7 Secagem.....	17
3.9 Caracterização Tecnológica do Caulim.....	18
3.9.1 Difração de Raios-X (DRX)	18
3.9.2 Fluorescência Raios-X (FRX).....	19
3.9.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV)	19
3.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	19
3.10 Inserção Regional.....	20
3.10.1 Localização e Justificativa.....	20

3.10.2 Geomorfologia.....	21
3.10.3 Geologia Regional.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Amostragem.....	24
4.2 Beneficiamento/balanco de massa	25
4.2.1 Escrubagem.....	25
4.2.2 Peneiramento.....	26
4.2.3 Caracterização das amostras	28
4.2.4 Preparação das amostras	28
4.2.5 Análise Química – Fluorescência de raios-X	31
4.2.6 Análise Mineralógica	32
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV com EDS	32
4.2.8 Infravermelho.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1 Beneficiamento/balanco de massa	34
5.2 Análise Química	35
5.3 Análise Mineralógica.....	36
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV com EDS	39
5.5 Infravermelho	42
6. CONCLUSÕES	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

O caulim é um minério composto por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Contém outras substâncias sob forma de impurezas como areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, entre outros. Embora o mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio encontram-se geralmente presentes sob forma mais complexa por vezes desconhecida (Mártires, 2009).

Este minério, possui dois tipos de gêneses: caulim primário (oriundo de alteração de rochas *in situ*) e caulim secundário (formado pela deposição da argila já formada), onde cada um destes depósitos irão apresentar características peculiares, lhes direcionando diferentes destinos nos segmentos industriais.

Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim possui muitas aplicações industriais, podendo ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários (Luz e Damasceno, 1993).

Define-se um mineral - ou um conjunto de minerais - como minério, se os mesmos possuírem um valor intrínseco agregado, que poderão ser utilizados para fins práticos nas atividades humanas. Para tanto, é preciso que esses materiais sejam avaliados qualitativamente, a fim de se classificar o tipo de minério. Dentre as práticas mais comuns na avaliação mineral, estão o beneficiamento e a caracterização tecnológica.

2. OBJETIVO

Esse trabalho tem por objetivo realizar estudos de caracterização e beneficiamento de uma amostra de caulim da cidade de Prado (BA), visando a concentração deste minério para aplicações industriais.

3. BASE CONCEITUAL

3.1 Histórico do Caulim

Etimologicamente caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu localizada ao norte da China, onde o material é obtido há muito tempo.

O termo caulim foi apresentado à sociedade europeia por Père d'Entrecolles, um missionário jesuíta, por volta do ano de 1712, quando o mesmo enviou uma amostra do caulim às autoridades francesas.

Já a designação caulinita foi proposta pela primeira vez por Johnson e Blake, em 1867, quando a denominou como a espécie mineral contida no caulim (Chen *et al.*, 1997).

A exploração da argila de Kauling teve início no século XVII, e a maior exploração ocorreu entre os séculos XVII e XVIII, que foi o período da “era dourada” muito importante para produção de porcelana. As reservas dessa região se esgotaram em 200 anos. Novos depósitos, porém, foram descobertos em outras áreas e foram comercializados como argila de Kauling, a argila para porcelana (Chen *et al.*, 1997).

Somente a partir da década de 1920 é que se teve início a aplicação do caulim na indústria de papel, sendo precedida pelo uso na indústria da borracha. Posteriormente o caulim passou a ser utilizado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos, fertilizantes e outros, tendo atualmente uma variedade muito grande de aplicações industriais.

3.1 Caulinita

O caulim é um minério constituído majoritariamente pela caulinita, sendo assim torna-se necessária a compreensão das características desse mineral.

A caulinita é um grupo de argilominerais do tipo 1:1 (Figura 1), com estrutura de filossilicato, formados pelo empilhamento regular de folhas silicato tetraédricas e folhas hidróxido octaédricas. Fazem parte deste grupo - que têm fórmula estrutural $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ - os seguintes argilominerais: caulinita, haloisita, nacrita e diquita.

A fórmula química típica da caulinita é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Observa-se que o número de cargas positivas nesse mineral, como explícito na equação 1, é 28. O número de cargas negativas nesse mineral é expressa pela equação 2, resultando também em 28. Estando as cargas positivas em paridade as cargas negativas, tem-se como resultado uma estrutura neutra (equação 3).

$$4 \times \text{Al}^{3+} + 4 \times \text{Si}^{4+} = (4 \times 3) + (4 \times 4) = 28 \text{ (Equação 1)}$$

$$10 \times \text{O}^{-2} + 8 \times \text{OH}^{-1} = (10 \times -2) + (8 \times -1) = -28 \text{ (Equação 2)}$$

$$(+28) + (-28) = 0 \text{ (Equação 3)}$$

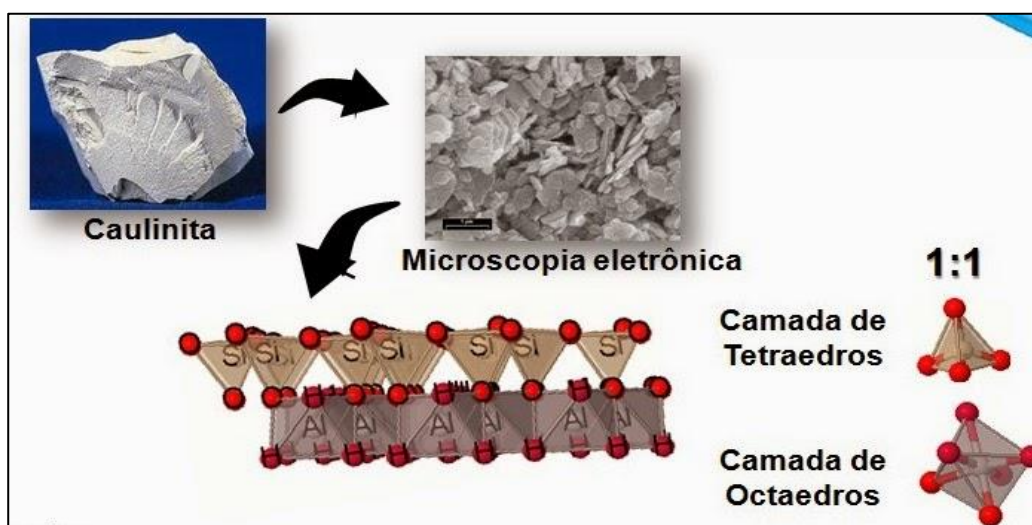


Figura 1: Modelo estrutural do mineral caulinita. Em destaque a estrutura mineralógica do tipo 1:1.
Fonte: <http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com> (2014).

3.2 Classificação dos Depósitos Cauliníticos

A formação do caulim está ligada às alterações de silicatos de alumínio, em especial o feldspato, e sua ocorrência se dá em dois tipos de depósitos: os primários e os secundários (Luz e Damasceno, 1993). As ocorrências dos principais depósitos espalhados pelo Brasil podem ser observadas na Figura 2.



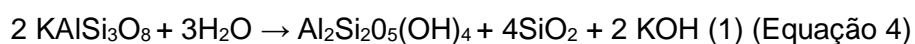
Figura 2: Principais depósitos de Caulim do Brasil. Fonte: Luz e Damasceno (1993).

3.2.1 Depósitos Primários

Os depósitos primários são formados pela alteração de rochas *in situ* - principalmente pegmatitos e granitos, ricas em feldspato. Podem ser divididos em três grupos: intemperizados, hidrotermal e solfatara.

3.2.1.1 Intemperizados

Esses depósitos ocorrem em regiões de clima tropical (quente e úmido), onde as condições favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros aluminossilicatos contidos em granitos, pegmatitos e rochas metamórficas. Outras argilas e folhelhos podem também ser alterados dando origem a uma mistura constituída de caulinita e quartzo. A reação do feldspato potássico com a água, em determinadas condições, resulta na formação da caulinita, sílica e hidróxido de potássio, como podemos observar na Equação 4 descrita abaixo:



3.2.1.2 Hidrotermal

Formado pela alteração da rocha granítica, devido à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta terrestre.

3.2.1.3 Solfatara

São rochas alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapor d'água rico em enxofre. O principal uso do caulim solfatara se dá na fabricação do cimento branco, no qual o conteúdo de sílica e sulfato, mesmo com teores elevados, não afeta as características do produto final.

3.2.2 Depósitos Secundários

Os depósitos secundários são formados pela deposição de materiais aluminosilicatados em alguma bacia sedimentar, que posteriormente sofreram processos diagenéticos e pedogenéticos resultando em reações que vieram a alterar esses depósitos.

Também podem ser divididos em três grupos, sendo eles: caulim sedimentar, areia caulinítica e argilas plásticas.

3.2.2.1 Caulim sedimentar

Possui uma elevada percentagem de caulinita após o beneficiamento, sendo superior a 60% em peso, e cujo produto resultante é, geralmente, aplicado na indústria de papel.

3.2.2.2 Areia caulinítica

Contém menos de 20% de caulinita e seu beneficiamento gera como subproduto areia para a construção civil. Entretanto, torna-se economicamente viável estando o depósito exclusivamente próximo a um centro urbano em detrimento do baixo valor agregado conferido não compensar os gastos com transporte.

3.2.2.3 Argilas plásticas (ball clays), refratárias e silicosas (flint clays)

São constituídas essencialmente de caulinita e possuem illita ou montmorilonita finamente dispersa, matéria orgânica e baixo teor de ferro. Essas argilas são bastante empregadas na indústria da cerâmica.

3.3 Aplicações na Indústria

O caulim é um bem mineral que apresenta um vasto campo de aplicações industriais em função de suas características tecnológicas, sendo quimicamente inerte, macio e não abrasivo, branco ou quase branco (alvura), tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento, bem como é um reforçador para as aplicações de carga, apresentando baixa condutividade térmica e elétrica (Luz e Damasceno, 1993).

Em decorrência dessas características, o caulim é uma importante matéria prima para a produção de vários produtos, entre eles: papel, cerâmica branca, tintas, borracha, fibra de vidro, catalisadores para craqueamento de petróleo, concreto, entre outros.

3.3.1 Papel

Dentre os diferentes setores que se utilizam do minério, o papel possui um destaque especial, com uma participação de 45% no mercado [32% para cobertura (*coating*) e 13% para carga (*filler*)], como ilustrado na Figura 3.

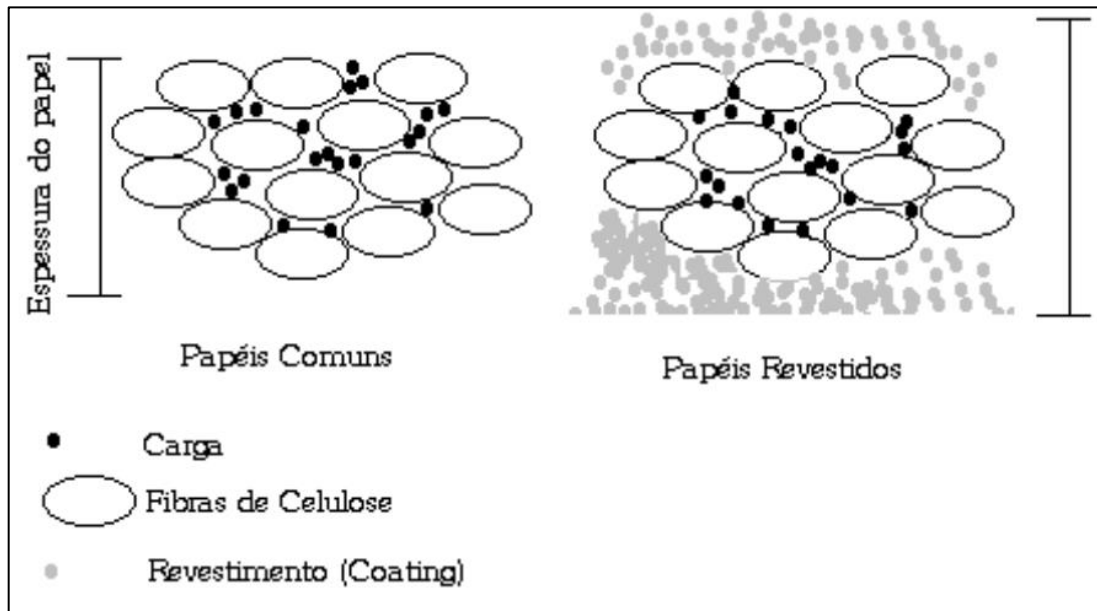


Figura 3: Principais usos do caulim em papel. Fonte Luz et al. (2005).

O tipo carga (*filler*) deve possuir as seguintes especificações: caulinita superior a 90% em massa; teor de Fe_2O_3 e TiO_2 1%; baixo teor de quartzo (entre 1 e 2%); grau de alvura superior a 80%; tamanho das partículas com 50 a 70% superior a 2 mm.

O tipo cobertura (*coating*) deve possuir as seguintes especificações: caulinita entre 90 e 100%; teor de Fe_2O_3 entre 0,5 e 1,8% e TiO_2 entre 0,4 e 1,6%; ausência de quartzo; grau de alvura superior a 85% e tamanho das partículas de 80 a 100% inferiores a 2 mm.

De acordo com Luz *et al.* (2005), o caulim, como carga, é utilizado para a reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para produção do papel, além de proporcionar melhorias nas características de impressão do papel, bem como impermeabilidade e receptividade à tinta. A quantidade de carga a ser adicionada à massa fibrosa é limitada. A partir de um certo nível, a resistência do papel diminui, devido à interferência dos minerais com as ligações das fibras. Tal fato também pode existir quando ocorre a presença de partículas com tamanhos excessivamente pequenos.

Já como cobertura ou revestimento o caulim é utilizado na tinta para cobrir as fibras de celulose, conferindo para o papel uma topografia lisa, com superfície menos rugosa, absorvente, mais branca, brilhante, opaca e com melhores propriedades de recepção à tinta (Luz *et al.*, 2005).

3.3.2 Cerâmica

Além de conferir uma certa cor branca à massa cerâmica, o caulim é um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual, durante a fase de vitrificação da peça, regula a reação de equilíbrio. Na verdade, durante a queima a temperaturas superiores a 1000°C , o caulim se converte para mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), formando uma fase vítrea que, devido à sua estrutura, atua como esqueleto para os produtos resultantes, além de contribuir para o aumento da resistência mecânica e redução da deformação pirolástica durante o processo de queima. O caulim é utilizado na produção de louças sanitárias, louças de mesa, refratários, peças de revestimento (pisos e azulejos) e porcelana elétrica (Tanno e Motta, 2000, apud Luz *et al.*, 2005).

Na produção de louças de mesa, é necessário que o caulim apresente baixo teor de ferro e titânio, de forma a conferir cor branca à peça, após a queima. O uso

de caulim nessas peças aumenta a resistência, além de melhorar a plasticidade, na etapa de moldagem.

Já os caulins utilizados para a produção de azulejos devem apresentar granulometria entre 20 e 40% menores que 2 μm , já que caulins mais finos prejudicam a resistência mecânica do produto final.

3.3.3 Tintas

O caulim é utilizado em tintas, com a finalidade de promover: estabilidade da suspensão, viscosidade, nivelamento ou acabamento, maciez e resistência após secagem, além da resistência às intempéries (Luz *et al.*, 2005).

Pode ser utilizado em tintas à base de solvente e à base de água. No primeiro caso tem a função de agir como extensor do dióxido de titânio e, no segundo, a finalidade de agir como pigmento extensor funcional. O caulim aumenta a alvura da tinta, porém não melhora o seu poder de cobertura, a exemplo do dióxido de titânio.

3.3.4 Borracha

O caulim é a principal carga não negra utilizada na fabricação da borracha, com uma participação de mais de 50%. Sua principal vantagem é promover o aumento nas resistências mecânica, à abrasão, bem como rigidez. As principais características do caulim utilizado na borracha são: o tamanho, a forma, a área superficial das partículas e a atividade da superfície da partícula (compatibilidade e adesão com a matriz). É normalmente usado em borrachas claras, utilizadas na confecção de brinquedos e carpetes (Prasad *et al.*, 1991 apud Luz *et al.*, 2005).

3.3.5 Fibras de Vidro

O uso de caulim na confecção de fibras de vidro deve-se, principalmente, a sua característica química de permanecer estável até 537°C, temperatura na qual se inicia a etapa de desidroxilação, perdendo sua água. A 927°C, a desidroxilação se completa e a fibra de vidro funde-se e reage com o caulim para formar um vidro de maior ponto de fusão. O caulim é usado somente na manufatura de fibra de vidro de filamento contínuo. Nesse caso, participa da composição da carga com 26 a 28% em peso (Russel, 1991 apud Luz *et al.*, 2005).

3.3.6 Catalisadores

O caulim é usado como suporte de catalisadores em operação de craqueamento de petróleo. Normalmente, o caulim possui uma atividade catalítica muito pobre. No entanto, como suporte de catalisador, ele possui boas propriedades físicas (resistência à abrasão e densidade), oriundas da transformação da caulinita em metacaulinita durante a sua utilização (Scherzer, 1990 apud Luz *et al.*, 2005).

O caulim normalmente utilizado em operações de craqueamento deve conter teor elevado de caulinita e um tamanho médio de partículas bastante pequeno (mais de 92% inferior a 2 μm). Quanto mais fino o caulim, maior será a sua resistência à abrasão. O teor das impurezas como, por exemplo, o ferro deve ser o mais baixo possível, já que este afeta negativamente as suas propriedades catalíticas, em especial, a alvura.

3.3.7 Concreto

O caulim calcinado (metacaulinita) é usado no concreto de alto desempenho que surgiu no início da década de 1960, em razão da alta resistência mecânica e durabilidade requeridas, para obras especiais da construção civil. Esse concreto está gradualmente substituindo o de resistência normal principalmente em estruturas expostas a ambientes agressivos (Luz *et al.*, 2005).

O caulim proporciona ao concreto: aumento na densidade de empacotamento; reduz a quantidade de água necessária para o processamento; o preenchimento, por meio de partículas ultrafinas de caulinita, dos espaços vazios existentes entre as partículas de maior tamanho do concreto, causando-lhe melhor fluidez.

Em suma, são muitas as aplicações na indústria que o caulim pode fazer parte, como podemos observar no gráfico da Figura 4.

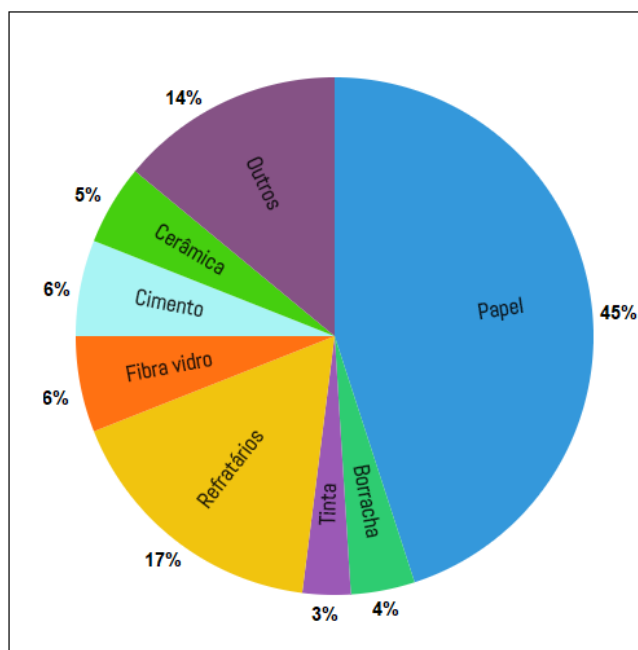


Figura 4: Principais aplicações do caulim. Fonte: Roskil (1996), apud Silva et al. (2007).

3.4 Produção

Segundo o último Sumário Mineral Brasileiro, publicado em 2016 pelo antigo DNPM, agora Agência Nacional de Mineração (ANM), em 2015, a produção mundial total de caulim foi de aproximadamente 36 milhões de toneladas. Dentre os países produtores destacam-se o Estados Unidos, como o 1º produtor com 6,3 Mt anuais, seguido pela Índia, com 4,77 Mt/ano, sendo a lista dos maiores produtores mundiais sendo completada por Alemanha (4,3 Mt/ano), República Tcheca (3,45 Mt/ano) e China (3,2 Mt/ano). Como podemos observar na Tabela 1, com produção anual de 1,8 Mt, o Brasil figura na 7ª colocação da lista de produção mundial do minério.

A demanda mundial de caulim cresceu 8,44%, indo de 33,601 Mt (2014) para 36,437 Mt (2015). As principais reservas de caulim existentes encontram-se nos estados do Amazonas, Amapá e Pará e alcançam um total de 5.020 Mt (medida), 6.176 Mt (Indicada) e 47.139 Mt (Inferida) (ANM, 2016).

Tabela 1: Reserva e Produção mundial de caulim.

Países	2015	2014 ^(r)	2015 ^(r)	%
Brasil	5.282 ¹	1.836	1.810	5,0
Estados Unidos da América	nd	6.310	5.990	16,4
Índia		4.480	4.770	13,1
Alemanha		4.300	4.300	11,8
China		3.300	3.200	8,8
República Tcheca		3.100	3.450	9,5
Irã		1.500	820	2,3
Ucrânia		1.000	1.430	3,9
Turquia		1.200	2.030	5,6
Reino Unido		1.100	1.090	3,0
Espanha		330	247	0,7
México		165	320	0,9
Outros Países		4.980	6.980	19,2
TOTAL	--	33.601	36.437	100,0

Fonte: ANM, Sumário Mineral 2016 V.36.

As maiores produtoras de caulim no Brasil (Figura 5), situam-se na Região Norte do País, são elas: a CADAM e IMERYS, representando cerca de 96% da produção nacional. O Estado do Pará representou cerca de 92,5% do total da produção interna do caulim beneficiado brasileiro em 2015, com 1,67 Mt produzidas. O Estado de São Paulo possui a 2ª maior produção caulim com 84,96 Kt produzidas, seguido pelo Rio Grande do Sul com 30,86 Kt. Quanto a produção bruta do caulim em 2015 no Brasil, tem-se o Pará como principal produtor com 3,77 Mt, seguido pelo Amapá com 426,4 Kt, e o estado de Santa Catarina com 313,6 Kt.

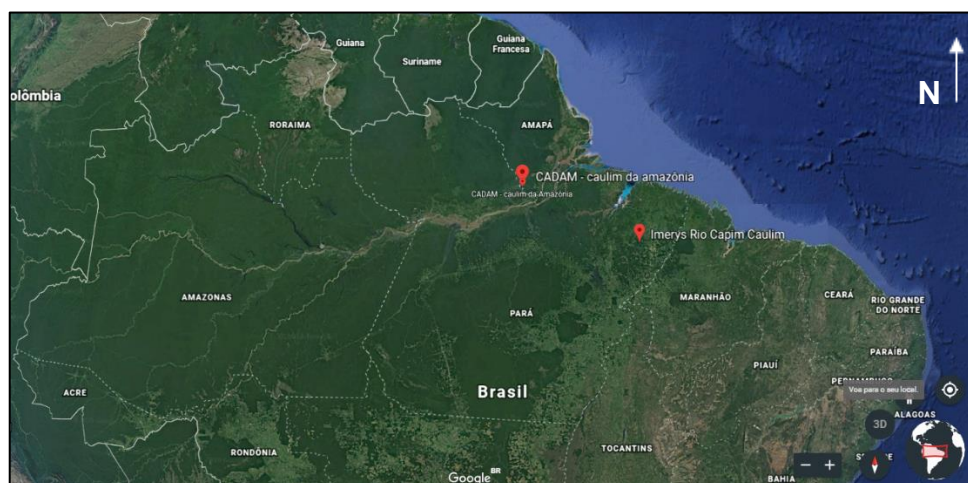


Figura 5: Localização das duas maiores companhias de mineração de caulim do Brasil. Fonte: Google Earth (acesso em 02/02/2019).

A Imerys se encontra em operação no Pará desde 1996, e no ano de 2010 a empresa adquiriu a Pará Pigmentos S.A. (PSSA), que pertencia ao Grupo Vale. Com estrutura duplicada, a mineradora passou a ter a maior planta de beneficiamento de caulim do mundo e 71% de participação na produção de caulim no Brasil, com duas minas principais PSSA e RCC, essa última em destaque na Figura 6.



Figura 6: Mina RCC em Ipixuna do Pará. Fonte: <http://www.imerysnopara.com.br> (acesso em 02/02/2019).

As operações da CADAM incluem a mina do Morro do Filipe no Amapá (Figura 7) e um porto e fábrica de beneficiamento na cidade de Munguba. As grandes reservas de caulim ao longo do rio Jari têm permitido que a CADAM se torne (e se mantenha como) a segunda maior produtora e exportadora de caulim para revestimento de papelão e papel no país.



Figura 7: Caulim processado pela CADAM, na Mina do Felipe Amapá. Fonte: <https://www.kaminllc.com/portuguese/plantsandoperations.html> (acesso em 03/02/2019)

3.5 Importação

O Brasil importou 23,46 mil toneladas de bens primários de caulim em 2015, valor praticamente constante, quando comparado com o ano anterior. Em relação aos produtos manufaturados, o principal item importado foi “pias e lavatórios, de porcelana”, com cerca de 6,42 mil toneladas. No geral, os manufaturados apresentaram um decréscimo de 6,47 mil toneladas quando comparado a 2014. O valor total de compra foi de US\$ 47,27 milhões em 2015 com redução de 4,7% em relação a 2014. A compra de produtos manufaturados foi responsável por 78,9% do valor transacionado, movimentando US\$ 37,3 milhões.

O produto que mais despendeu recursos foi “outros artigos para serviços de mesa/cozinha, de porcelana”, com US\$ 12,08 milhões. Para os bens primários, o valor caiu de US\$9,9 milhões (2014) para US\$8,8 milhões (2015). Os principais países que exportaram o caulim para o Brasil foram: para os bens primários - Estados Unidos (94%), China (2%), Barbados (1%), e França (1%); para os bens manufaturados - China (66%), Colômbia (16%), Índia (9%), Hong Kong (3%) e Alemanha (2%).

3.6 Exportação

Desde 2010 as exportações de caulim vêm diminuindo. Em 2015, a exportação atingiu 1,88 Mt, contra 1,93 Mt do ano anterior. Dos bens primários, o caulim beneficiado atingiu 97,9% da quantidade total exportada, equivalente a 1,8 Mt. Dos bens manufaturados, “outros artigos para serviço de mesa/cozinha, de porcelana” foram responsáveis pela exportação de 597 toneladas vendidas. O valor comercializado na exportação em 2015 foi de cerca US\$ 200 milhões, uma redução de aproximadamente 30% se compararmos com os US\$ 280 milhões em 2010.

Do total comercializado para o exterior, cerca de US\$ 197 milhões foram de bens primários. Os produtos manufaturados de caulim movimentaram apenas US\$3,18 milhões em 2015. Os principais países de destino das exportações de bens primário de caulim foram: Bélgica (38%), Estados Unidos (21%), Canadá (15%), Finlândia (10%) e Itália (5%). Em relação ao caulim manufaturado, os principais destinos foram: Argentina (41%), Estados Unidos (13%) e Paraguai (11%).

3.7 Consumo Interno

Em 2015, o consumo aparente de caulim beneficiado apresentou uma forte retração, proporcionando um impacto negativo de 42,54 mil t. Isso ocorreu devido a redução da produção beneficiada e, dessa forma, utilizou-se do estoque da substância para suprir a demanda do mercado externo. As exportações brasileiras do minério diminuíram aproximadamente 11,5% desde 2012. No Brasil, o caulim tem utilização nas indústrias de cimento, cerâmicas brancas e de papel, proveniente principalmente dos estados do Pará e Amapá.

A Tabela 2 apresenta o balanço das atividades de produção e comércio do caulim no Brasil, nos anos de 2013 a 2015, indicando um decréscimo em todas as áreas.

Tabela 2: Principais estatísticas do caulim no Brasil.

Discriminação		Unidade	2013	2014 ⁽¹⁾	2015 ⁽¹⁾
Produção	Bruta (minério)	(10 ³ t)	6.461	5.883	5.354
	Beneficiada	(10 ³ t)	2.139	2.055	1.809
Importação	Bens primários	(10 ³ t)	30,07	23,61	23,46
		(10 ³ US\$-FOB)	12.587	9.888	9.971
	Manufaturados	(10 ³ t)	43.133	23.389	16.920
		(10 ³ US\$-FOB)	69.737	39.722	37.301
Exportação	Bens primários	(10 ³ t)	2.056	1.930	1.875
		(10 ³ US\$-FOB)	224.754	209.930	197.002
	Manufaturados	(10 ³ t)	0,89	0,87	1,18
		(10 ³ US\$-FOB)	2.699	2.601	3.188
Consumo aparente ⁽¹⁾	Beneficiado	(10 ³ t)	113	149	-42,54
Preço médio ⁽²⁾	Beneficiado ⁽²⁾	(US\$/t-FOB)	109,28	108,74	105,07

Fonte: ANM, Sumário Mineral 2016 V.36.

Ainda de acordo com o relatório anual da atual ANM sobre as principais commodities brasileiras, a demanda pelo caulim segue em uma espiral decrescente, consequentemente a produção mundial do minério também se mantém em queda.

A crise e as incertezas brasileiras em 2015 ocasionaram a desvalorização do real frente ao dólar. Dessa forma, os produtos brasileiros se tornaram mais atrativos para no mercado exterior. Assim, houve um aumento nas exportações dos bens manufaturados do caulim, porém gerou uma queda significativa na importação dos mesmos bens, visto que seus custos se tornaram elevados.

Outro fator importante que reduziu a produção global de caulim, foi o desenvolvimento de novas tecnologias e utilização de outras matérias primas na pigmentação do papel. Um exemplo disso é o crescimento do carbonato de cálcio no

setor, que por possuir um pH mais básico, consegue preservar por mais tempo a alvura dos papéis, fazendo com que ele seja mais procurado em detrimento do caulim (Luz e Chaves, 2000).

3.8O Beneficiamento do caulim

Normalmente, os caulins ocorrem associados a diversas impurezas e, geralmente, no seu estado natural, não atendem às especificações de mercado, sendo necessário submetê-los a processos de beneficiamento eficientes, para adequá-lo ao uso industrial (Luz *et al.*, 2005). Os processos de beneficiamento empregados dependem do uso a que se destina. Existem basicamente dois processos de beneficiamento do caulim: via seca e via úmida.

3.8.1 Beneficiamento a seco

O processo de beneficiamento a seco é mais simples, sendo realizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequadas, bem como baixo teor de quartzo. Nesse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado (britador) abaixo de 2,54 cm (1”), sendo em seguida conduzido para secagem em secadores rotativos. Após secagem, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado por tamanho, através de um processo denominado flotação com ar (*air flotation*), onde as partículas mais finas são conduzidas para o topo do aero-separador por uma corrente de ar quente, havendo assim a separação de partículas por tamanho. No entanto, dificilmente se encontram caulins, no estado natural, com esses pré-requisitos, predominando, assim, o beneficiamento realizado a úmido.

3.8.2 Beneficiamento a úmido

O beneficiamento a úmido envolve as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, alveamento químico, filtração e secagem (Luz *et al.*, 2005), que serão melhor descritos nos tópicos subordinados seguintes.

3.8.2.1 Dispersão

Na dispersão, o caulim bruto é transformado em polpa em agitadores móveis (blungers), através da adição de água, dispersante químico (hexametáfosfato de sódio ou poliacrilatos) e reagentes reguladores de pH (hidróxido de sódio ou carbonato de sódio). A concentração de sólidos a ser utilizada depende das operações subsequentes, podendo variar de 20 a 50%. Convém lembrar que quanto mais baixa for a concentração, menor será a quantidade de dispersantes requerida; no entanto, maior será o tempo de secagem, ocasionando na redução da produção.

3.8.2.2 Desareamento

Essa etapa visa a remoção de impurezas com granulometria superior a 0,25 mm (60 malhas). Para tal, são utilizados tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras, capazes de remover materiais como quartzo, mica e alguns óxidos de ferro e de titânio.

3.8.2.3 Fracionamento

O fracionamento consiste em separar as partículas por tamanho, utilizando o princípio de sedimentação, seja ela utilizando a ação da gravidade (tanques de sedimentação ou hidroclassificadores) ou mediante a ação de um campo centrífugo (hidrociclones ou centrífugas).

3.8.2.4 Separação Magnética

Para a remoção das impurezas metálicas como rutilo, hematita, perita e mica é utilizada a separação magnética. São gerados campos magnéticos de até 50 kGauss através de ímãs, que atraem esses minerais metálicos.

3.8.2.5 Alvejamento Químico

Em muitos casos, após a separação magnética, o caulim ainda não apresenta alvura compatível com o seu uso, sendo necessária a remoção das impurezas remanescentes através do alvejamento químico (lixiviação oxidante ou redutora) da fração não magnética.

A lixiviação oxidante é utilizada quando se deseja remover a matéria orgânica remanescente no caulim após a separação magnética. A remoção é realizada utilizando reagentes químicos como peróxido de hidrogênio, ozônio, permanganato

de potássio e/ou hipoclorito de sódio, que são capazes de destruir as ligações duplas das moléculas de impurezas orgânicas, produzindo compostos químicos com massa molecular menor, frequentemente ácidos carboxílicos, que são solúveis em água.

Na lixiviação redutora são utilizados agentes redutores enérgicos capazes de provocar a redução do ferro presente na forma de óxidos e/ou hidróxidos férricos, para uma valência +2 (ferroso), onde o ferro é solúvel em água, podendo ser removido em uma operação de filtração. Para que a reação seja mais eficiente, a polpa de caulim tem o seu pH diminuído para a faixa de 3,0 a 4,5, aumentando a faixa de estabilidade do ferro (II). O controle do pH é realizado pela adição de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico e de sulfato de alumínio. Este, apesar de ser utilizado principalmente para flocular a polpa, também deverá ser considerado como controlador do pH, uma vez que provoca diminuição de seu valor.

3.8.2.6 Filtração

Para remover as impurezas solubilizadas durante o alveamento químico, a polpa é bombeada para filtros prensa ou filtros de tambor, onde é retirada grande parte da água presente no caulim e, por consequência, o ferro reduzido ou a matéria orgânica destruída. Caso contrário, ao se elevar o pH do caulim, o ferro reduzido se oxida e volta a se precipitar na forma de hidróxido férrico, prejudicando a alvura do caulim.

3.8.2.7 Secagem

Após a filtração, a umidade do caulim é reduzida para valores entre 30 e 55%, que depende do equipamento utilizado e de como será realizado o processo de secagem. Se o processo de secagem for realizado em secadores rotativos ou de esteiras, é comum a utilização de filtros prensa, produzindo “tortas” de caulim com umidade entre 30 e 40%. A “torta” proveniente dos filtros de tambor, com cerca de 35% de umidade, é redispersa utilizando reagentes químicos necessários para a dispersão e ajuste de pH da polpa. Esta é encaminhada para o *spray dryer*, onde é atomizada em pequenas partículas dentro de uma câmara de secagem por onde passa um fluxo de ar quente, a 300°C, reduzindo a umidade do caulim para 3 a 6%.

3.9 Caracterização Tecnológica do Caulim

A caracterização é uma etapa fundamental para a avaliação de um minério, a fim de se conhecer suas propriedades físicas, químicas, ópticas, entre outras. Assim sendo, é um processo de suma importância na cadeia de produção de uma *commodity*, que vai desde a pesquisa até a venda do produto.

A identificação de um mineral específico e de sua respectiva composição química e mineralógica pode ser determinada com o uso de diversas técnicas, entre elas: difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

3.9.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X é também a técnica que mais se aplica à investigação dos argilominerais, devido à baixa granulometria natural ($< 2 \mu\text{m}$) destas espécies minerais (Porphírio *et al.*, 2010). Essa técnica consiste na interação entre a radiação eletromagnética (raios-X) e a matéria ordenada, com o objetivo de identificar os constituintes mineralógicos da amostra estudada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente, seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de Angstrom.

A incidência de raios-X sobre um átomo provoca espalhamento da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios-X espalhados, provenientes de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a sequência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados por meio dos índices de Miller (hkl). O espalhamento coerente dos raios-X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição é estabelecida pela lei de Bragg (Equação 5) (Klug e Alexander, 1974, *apud* Scapin, 2003).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \text{ (Equação 5)}$$

n = ordem de difração (normalmente considera-se $n = 1$);

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d_{hkl} = distância interplanar;

θ_{hkl} = semi-ângulo de difração medido em relação aos raios incidentes.

3.9.2 Fluorescência Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-x por dispersão de comprimento de onda (WDXRX - sigla em inglês) ou apenas FRX, é uma técnica que consiste na incidência de um feixe de raios X em uma amostra, produzindo nas mesmas radiações fluorescentes (transições dos elétrons das camadas mais internas do átomo), que são características para cada elemento químico. Estas radiações são difratadas por um cristal analisador (de acordo com a Lei de Bragg) e captadas por um detector (Ribeiro, 2018).

3.9.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica muito útil na caracterização de substâncias químicas, fornecendo dados sobre a identidade e constituição estrutural de um composto puro ou sobre a composição qualitativa e quantitativa de misturas. No campo da mineralogia costuma ser uma técnica subestimada, embora além de fornecer informações complementares à difratometria de raios X, permite em certos casos, melhores identificações nos minerais de baixa cristalinidade, com altos índices de substituições no retículo, ou materiais amorfos (Estep-Barners, 1977, *apud* Porphirio *et al.*, 2010).

O método utilizado para obtenção de espectros no infravermelho dos materiais sólidos é o da pastilha com brometo de potássio prensada. Um espectro de infravermelho compõe-se de bandas de absorção intrinsecamente relacionadas aos movimentos moleculares, principalmente vibrações. Assim, os minerais mais facilmente caracterizados pelos seus espectros de infravermelho são aqueles que contém oxianions isolados (carbonatos, sulfatos, fosfatos, etc.).

3.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura e a análise não dispersiva são técnicas muito utilizadas na caracterização morfológica de minérios e baseiam-se na interação de um feixe de elétrons finamente colimado sobre a superfície da amostra. Com base nessa interação é possível observar em detalhe as associações minerais, suas alterações, inclusões, zoneamentos e caracterizar os elementos químicos formadores do mineral (Porphirio *et al.*, 2010).

3.10 Inserção Regional

3.10.1 Localização e Justificativa

O Município de Prado pertence ao estado da Bahia, distando 791 km da capital do estado, Salvador. Localiza-se na latitude $17^{\circ}20'28''$ S e na longitude $39^{\circ}13'15''$ W, e faz limite com os municípios de Alcobaça, Vereda, Itamaraju e Porto Seguro, conforme ilustrado no mapa presente na Figura 8.

Esta região foi escolhida para o desenvolvimento do presente trabalho devido a um pedido de avaliação mineral, de um caulim da cidade de Prado, que uma empresa solicitou ao CETEM em forma de relatório técnico. Este mesmo material foi utilizado para a produção desta monografia. Por motivos de confidencialidade, não será divulgada a localização exata da mina.



Figura 8: Localização do município de Prados referente a sua posição no país e no estado da Bahia.
Fonte: Google Earth (acesso em 03/03/2019).

3.10.2 Geomorfologia

O relevo no município de Prado apresenta ampla faixa litorânea plana com pequena altitude em relação ao nível do mar, sendo a sede municipal situada a uma altitude de 4 metros.

A geomorfologia é caracterizada pela presença de três unidades morfoesculturais: tabuleiros costeiros, superfície pré-litorânea e planícies flúvio marinhas. A maior parte é ocupada pelos tabuleiros costeiros (Figura 9), sustentados por rochas e sedimentos pliocênicos do Grupo Barreiras. As superfícies tabulares dessa unidade são delimitadas por bordas escarpadas com declives, em geral, acentuados e com amplitudes altimétricas variadas.



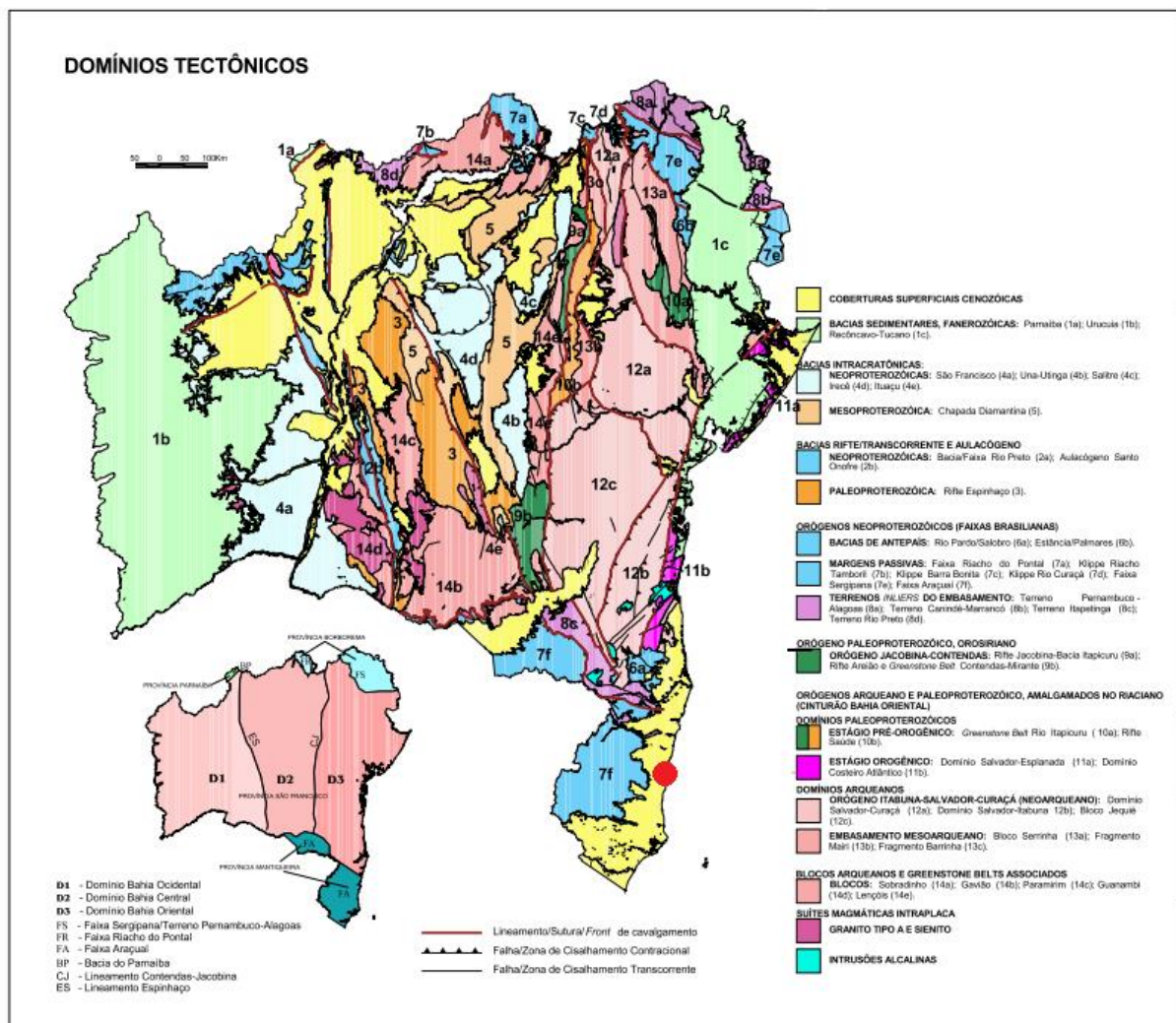
Figura 9: Tabuleiro costeiro e falésia no litoral de Prado. Fonte: <http://ifesgeomine.blogspot.com> (acesso em 20/02/2019)

A unidade Superfície Pré Litorânea contém relevo colinoso com vales encaixados, coincide com o domínio das rochas do embasamento pré-cambriano na região oeste da área. As planícies flúvio-marinhas (complexos praias, estuarinos e aluviais) são constituídas por sedimentos quaternários, depositados no intervalo de tempo entre o Pleistoceno e o Holoceno. (Dantas e Medina, 2000).

3.10.3 Geologia Regional

Em aproximadamente 80% da área estudada há ocorrência de cobertura sedimentar de idade Paleógeno-Neógeno (65–1,75 Ma) do Grupo Barreiras (Figura

10), que recobre discordantemente todas as unidades proterozóicas e acha-se sobreposto localmente por sedimentos quaternários do Holoceno. (Morais Filho *et al.*, 1999). Sua área de ocorrência é caracterizada pela presença de extensos tabuleiros, bruscamente interrompidos nas proximidades da costa pela presença de falésias fósseis ou ativas.



arenosos de coloração bege ou levemente esbranquiçado, ricos em caulinita e quartzo.

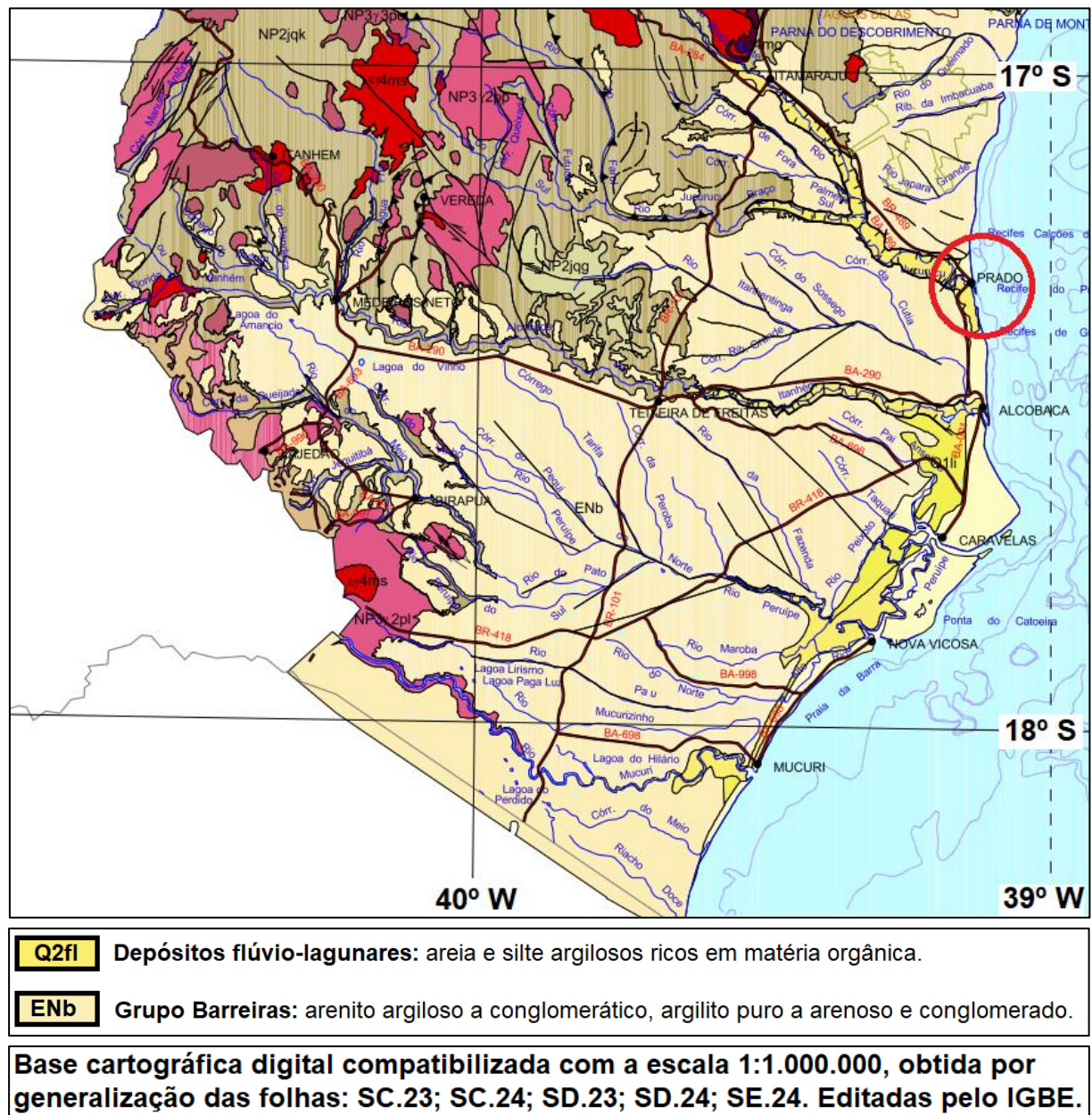


Figura 11: Mapa geológico do extremo sul do estado da Bahia. Em destaque – amarelo – a localização da região de Prado, situada no contexto geológico do Grupo Barreiras. Fonte: Souza *et al.*, 2003. CPRM (acesso em 15/03/2019).

Na região de Prado, o caulim se apresenta de diferentes formas, podendo se observar dois tipos distintos de sequências: no topo aparece uma espessa camada de caulim associada à Formação Barreiras, de origem secundária (Unidade Superior); e na base ocorre um segundo tipo de caulim de coloração mais clara e de granulometria mais grossa, facilmente diferenciado dos demais caulins da região (Unidade: Inferior - Primário) (Bertolino, 2000).

O caulim da Unidade Inferior diferencia-se do topo da sequência pela sua coloração mais clara, granulometria mais grossa e ausência de estruturas sedimentares. Devido às características físicas e mineralógicas, o caulim da base é de qualidade superior, sendo destinado, principalmente à indústria do papel e comercialmente é denominado como do tipo *coating*. Em afloramento, o minério apresenta-se muito homogêneo, tanto lateralmente quanto verticalmente. O minério é constituído, principalmente, por caulinita, quartzo, muscovita; secundariamente ocorrem granada, zircão e turmalina.

O caulim da Unidade Superior é de origem sedimentar, de idade terciária e está associados ao Grupo Barreiras (Bigarella, 1975, *apud* Bertolino, 2000). O caulim é de granulometria fina, coloração levemente avermelhada a bege claro, baixo grau de cristalinidade e apresenta alto teor de ferro, sendo comum a presença de concreções ferruginosas. Podem ser observadas estruturas sedimentares de pequeno porte e variações granulométricas ao longo do perfil.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Foram avaliados 300,00 kg de amostra de caulim (*Run of mine*) de coloração bege (Figura 12) oriundas da cidade do Prado, região meridional da Bahia.



Figura 12: Aspecto geral da amostra.

4.2 Beneficiamento/balanço de massa

O beneficiamento do caulim foi realizado em duas etapas distintas: uma etapa inicial, com o objetivo de reconhecer os principais elementos constituintes do material em diferentes frações do peneiramento; e a segunda etapa, com intuito de separar o material por meio de peneiramento, somado a este o processo de centrifugação - pela centrífuga *Bird* - e utilizando esse material para a futura caracterização tecnológica.

4.2.1 Escrubagem

Após a pilha de homogeneização as amostras foram escrubadas (Figura 13) por cerca de 45 minutos, em presença de Na_2CO_3 e água, mantendo-se pH igual a 7 e 42% de sólidos, controlado por uma balança de polpa *Marcy*.



Figura 13: Tanque de escrubagem.

4.2.2 Peneiramento

Na primeira etapa do beneficiamento cerca de 10 kg do material foram peneirados (Figura 14) à úmido nas seguintes frações: 1,19 mm; 1,00 mm; 0,81 mm; 0,595 mm; 0,420 mm; 0,297 mm; 0,149 mm; 0,105 mm; 0,074 mm; 0,053 mm e 0,044 mm.

A composição química do minério foi avaliada por meio de um equipamento de fluorescência de raios-X portátil da marca *Brüker*.



Figura 14: A - Peneiramento em 1,68 mm; B - peneiramento em 0,053 mm; C - Peneiramento em 0,044 mm; D - Passante em 0,044 mm.

Na segunda etapa do beneficiamento o caulim seguiu o fluxograma descrito na Figura 15:

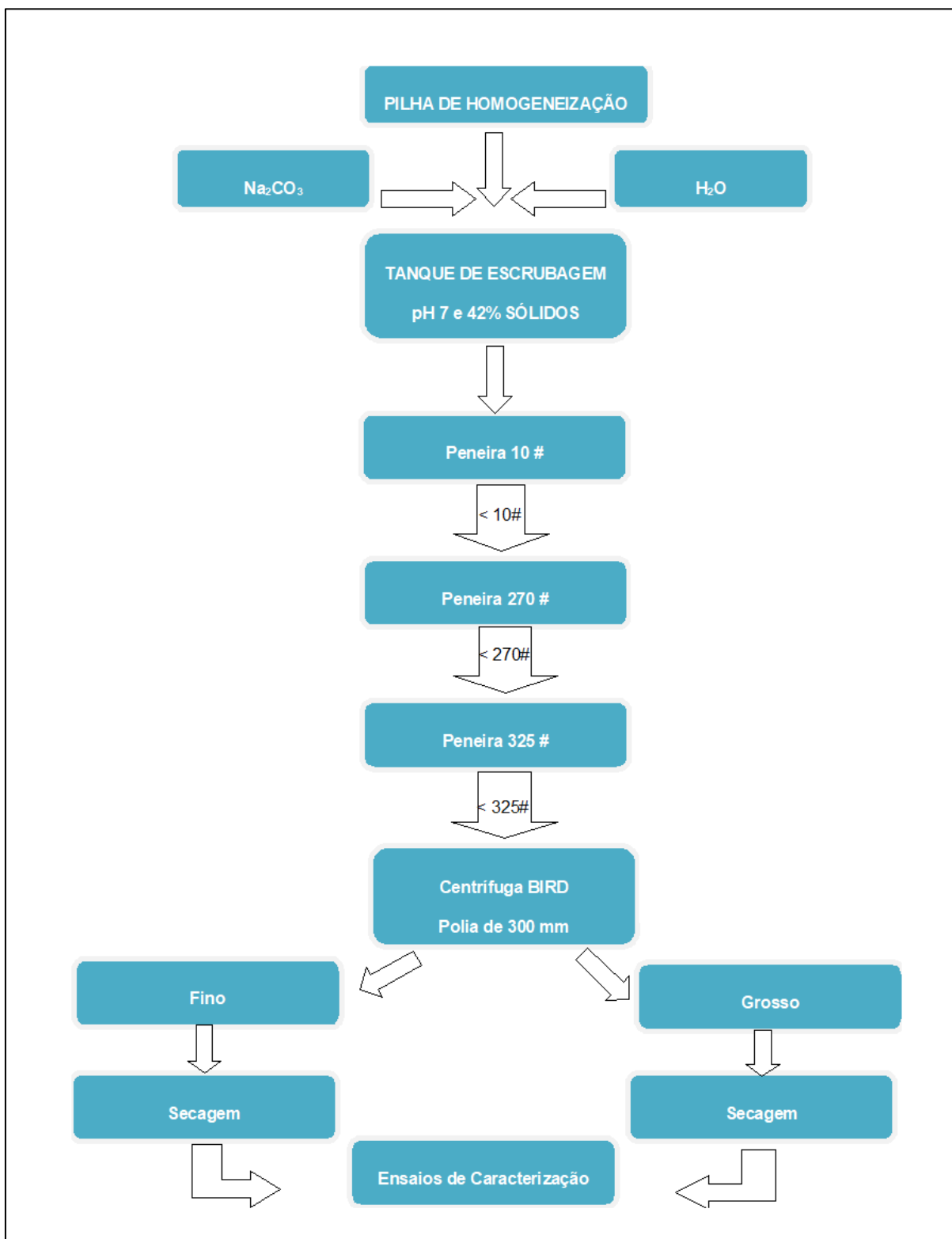


Figura 15: Fluxograma de beneficiamento do material. Fonte: alterado de Ribeiro, R. C., 2018.

Na segunda etapa o material foi peneirado em 1,68 mm (10 #), sendo o material abaixo dessa fração peneirado em 0,053 mm (270 #) e em seguida em 0,044 mm (325 #). Por fim, as amostras com tamanhos de partícula abaixo de 0,053 mm (270 #) e também abaixo de 0,044 mm (325 #) foram centrifugados em centrífuga *Bird*, utilizando polia de 300 mm. Os produtos das centrífugas (grossos e finos) foram então secos e ensaiados tecnologicamente (FRX, DRX, MEV-EDS e Infravermelho).

Ao final do processo, pesou-se cada fração para realização do balanço de massa a fim de se verificar a recuperação obtida.



Figura 16: Centrífuga BIRD.

4.2.3 Caracterização das amostras

Após passarem pelo processo de balanço de massa, as amostras retidas pela peneira de 1,68 mm, e passantes das peneiras 0,053 mm e 0,44 mm, foram colocadas em bandejas de alumínio e levadas à estufa à 100° C por 24 horas para serem secas.

4.2.4 Preparação das amostras

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura, a amostra passou por processos de desagregação e homogeneização. Dessa forma, os aspectos apresentados antes da medição estão representados na Figura 17.

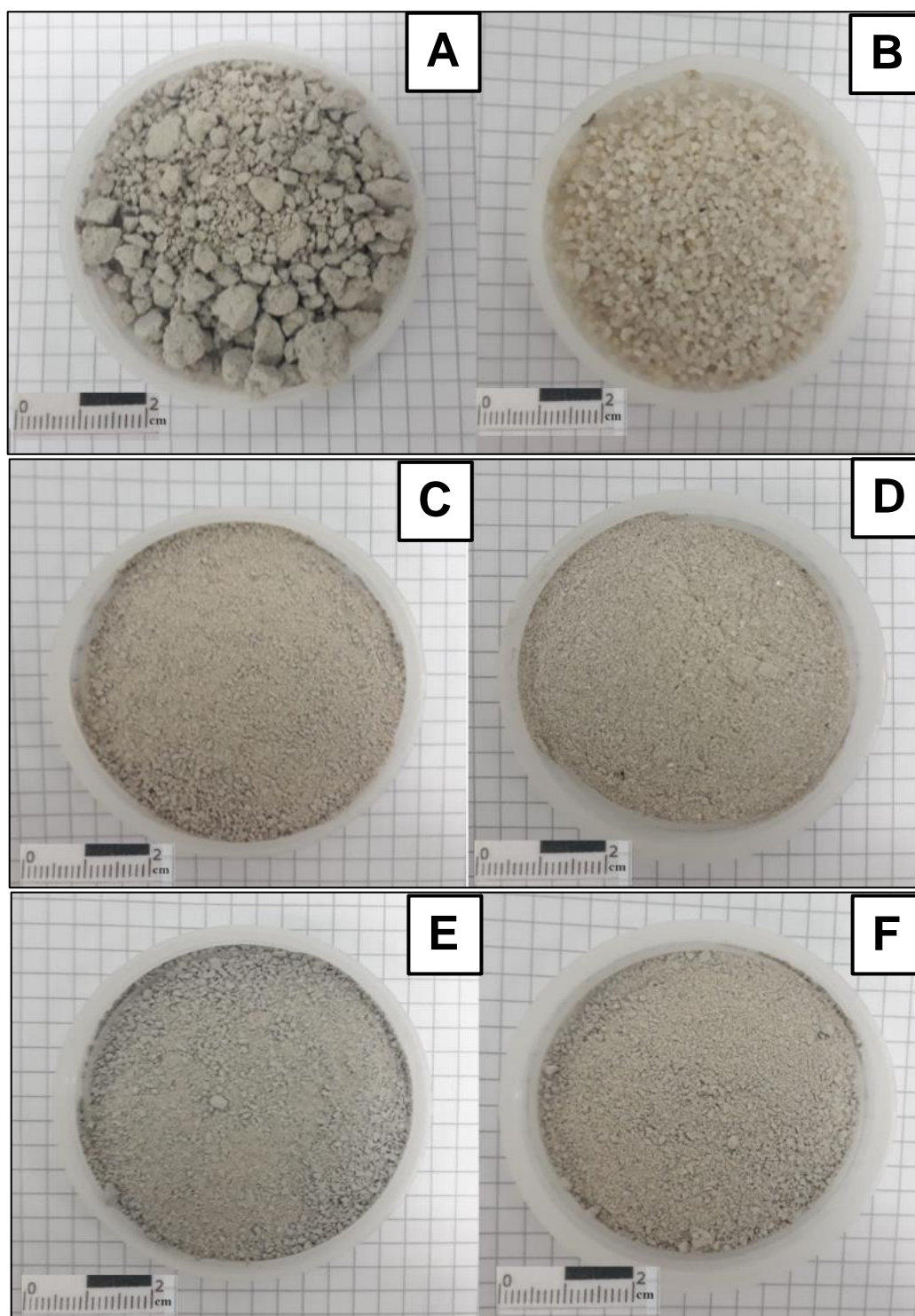


Figura 17: A - Amostra Run of mine (ROM); B - Amostra de 1,68 mm (10 #); C - Amostra 0,053 mm grosso (270 #) D – Amostra 0,053 mm (270 #) fino; E - Amostra 0,044 mm (325 #) Grosso; e F - Amostra 0,044 mm (325 #) Fino.

Para as análises em fluorescência de raios-X, difração de raios-X e infravermelho, se fez necessária uma preparação mais específica do material, tendo esse passado por um processo de pulverização, peneiramento e quarteamento (Figuras 18 e 19), para que as partículas ficassem com tamanho inferior à 100 μm e

homogêneas, estando após esses processos, aptas para ensaios de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, infravermelho e em microscópio eletrônico de varredura.



Figura 18: Pulverizador de bolas e peneira de 100 μm .



Figura 19: Peneiramento e quarteamento do material.

4.2.5 Análise Química – Fluorescência de raios-X

As amostras foram preparadas em prensa automática VANEON (molde de 20 mm, P = 20 ton e t = 30 s), utilizando como aglomerante ácido bórico (H_3BO_3) na proporção de 1:0,5 - 1,2 g da amostra seca à 105°C por 12 horas e 0,6 g do ácido bórico, onde são confeccionadas as pastilhas para análise posterior no espectrômetro de raios-X (Figura 20). Os resultados semiquantitativos estão expressos em %, calculados como óxidos normalizados a 100%.

Os teores, expressos em %, são médias de 3 leituras e foram determinados por análise semiquantitativa (standardless) em espectrômetro por fluorescência de raios x - (WDS-1), modelo AxiosMax (Panalytical).



Figura 20: A - Pesagem ; B – Prensagem para produção das pastilhas; C - Espectrômetro raios-X (WDS-1).

4.2.6 Análise Mineralógica

Para determinação dos compostos mineralógicos utilizou-se a técnica de difração de raios-X (DRX), por meio do equipamento D4 Endeavor da Bruker, feita no laboratório de Análises Químicas e Mineralógicas do CETEM (Figura 21).



Figura 21: Equipamento onde são realizados ensaios com a técnica de difração de raios-X (DRX).

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV com EDS

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o equipamento TM3030Plus da marca *Hitachi* com o espectrômetro de raios-X por dispersão em energia acoplado da marca *Bruker*, modelo *Quantax 70*, usando 15kV. As amostras foram obtidas pelo método pó, metalizada com banho de prata de espessura de 300 μm para facilitar a leitura (Figura 22).



Figura 22: MEV com EDS acoplado.

4.2.8 Infravermelho

A análise por espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em equipamento Bomem - Hartmann & Braun – com registros de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 23).

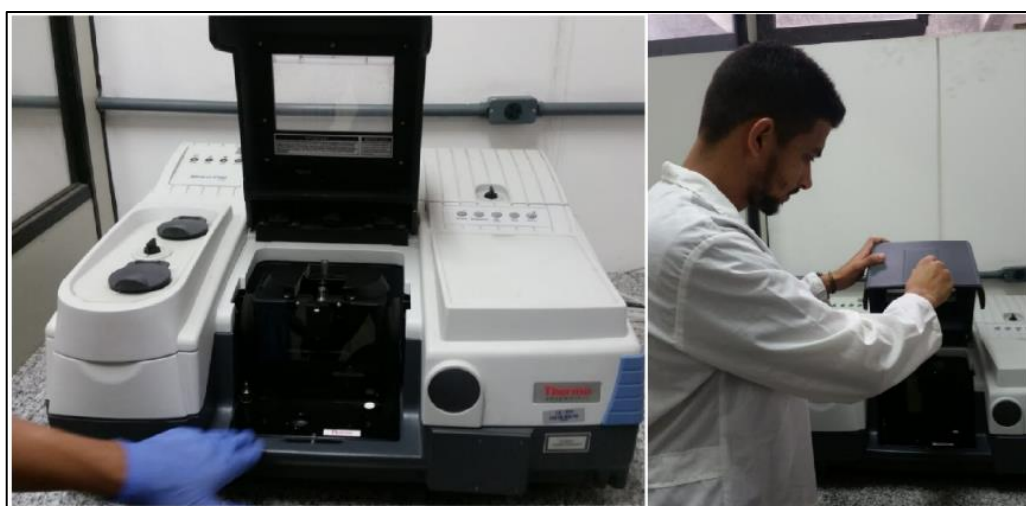


Figura 23: Equipamento onde foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 Beneficiamento/balanco de massa

Os resultados de análise química preliminar da primeira etapa do beneficiamento, evidenciados pela Figura 24, mostram que o Silício se concentra em maiores teores nas peneiras de 1,19 mm à 0,105 mm, com cerca de 90% em cada uma delas. E a partir da peneira de 0,074 mm, o percentual de silício apresenta uma queda, passando de 86,5 % para 74,5 % na última peneira.

O decréscimo do silício contrapõe-se ao crescimento apresentado pelo alumínio, assim como dos elementos menores como o ferro, titânio, cobalto e zircônio.

Desta forma, entende-se que, possivelmente, o quartzo fica retido nas peneiras de maior diâmetro, enquanto que a caulinita se concentraria nas peneiras de 0,074 mm; 0,053 mm e 0,44 mm.

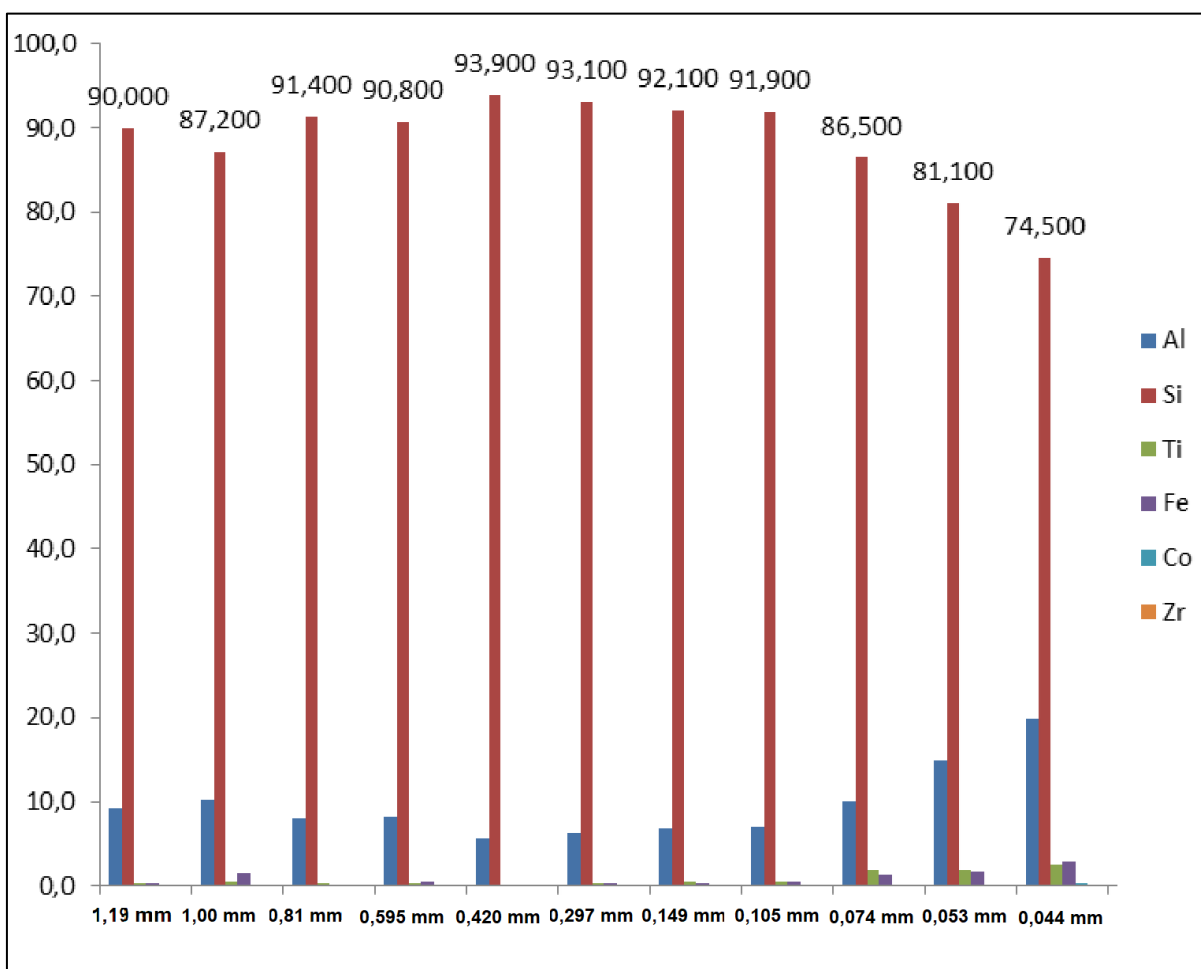


Figura 24: Gráfico da composição química (%) da amostra em cada fração granulométrica.

Em posse da Tabela 3, pode-se observar o balanço de massa de todo o processo da etapa 2, onde se verifica retenção de 25,3 kg na peneira de 1,68 mm, 125,0 kg na peneira de 0,053 mm, 3,2 kg na peneira de 0,044 mm. O material passante em 0,044 mm corresponde a 122,2 kg.

Baseado nisso, verifica-se que 44% do material encontra-se abaixo de 0,044 mm e 45% está retido em 0,053 mm. O material retido em 0,044 mm é muito baixo, representando 1% e na peneira de 1,68 mm verifica-se retenção de 9% do material, relacionado, possivelmente com a areia.

Tabela 3: Balanço de Massa do processo.

	m (g)	(%)
Retido em 1,68 mm (10#)	25,3	9
Retido em 0,053 mm (270 #)	125,0	45
Retido em 0,044 mm (325 #)	3,2	1
Passante em 0,044 mm (325 #)	122,2	44
Balanço final	275,7	100

5.3 Análise Química

A Tabela 4 apresenta a composição química das amostras estudadas e verifica-se que a amostra *Run of mine* (ROM) apresenta cerca de 54% de sílica, 33% de alumina e traços de óxidos de ferro e titânio.

À medida que ocorre o peneiramento, verifica-se que a peneira de 1,68 mm apresenta um percentual de 97,5% de sílica e baixa concentração do alumínio, com 1,9%, indicando se tratar da concentração do quartzo nessa peneira.

Analisando os teores dos óxidos em relação às peneiras de 0,053 mm grosso e fino e as peneiras de 0,044 mm também grosso e fino, observa-se uma tendência da sílica se concentrar em maiores percentuais no material grosso, enquanto que a alumina se concentraria nas frações finas das amostras, indicando que a diminuição das partículas no beneficiamento, favorece à concentração de caulinita.

Na amostra 0,053 mm grosso, ocorre a presença de que elementos anômalos às outras amostras, em especial à aparição do bário, e aumentos

significativos nos percentuais de fósforo, potássio, cálcio e enxofre. Tendo em vista que a concentração desses elementos não é comum nesse tipo de material, cogita-se a possibilidade de uma possível contaminação da amostra.

Tabela 4: Percentual dos elementos detectados, em óxido.

Amostras	Al₂O₃	SiO₂	Fe₂O₃	K₂O	P₂O₅	SO₃	TiO₂	BaO	CaO
ROM	32,8	53,7	1,0	-	-	-	1,1	-	-
1,68 mm	1,9	97,5	-	-	-	-	-	-	-
0,053 mm fino	40,8	38,2	1,5	-	-	-	1,4	-	-
0,053 mm grosso	23,8	48,1	1,5	3,3	2,0	0,5	0,1	1,1	5,8
0,044 mm fino	40,0	38,1	1,5	-	-	-	1,4	-	-
0,044 mm fino	37,4	41,4	1,4	-	-	-	1,7	-	-

5.4 Análise Mineralógica

As Figuras 25 a 28 apresentam os resultados das avaliações mineralógicas, identificando as fases minerais presentes na amostra acima de 3%, onde se pode observar a presença de picos intensos de quartzo e caulinita na amostra *Run of mine* (Figura 25) e verifica-se uma redução dos picos de quartzo nas amostras passantes em 0,053 mm e no material fino passante em 0,044 mm, configurando-se a concentração da caulinita. Há, no entanto, além da caulinita majoritária, também picos mais intensos de quartzo no material grosso passante em 0,044 mm.

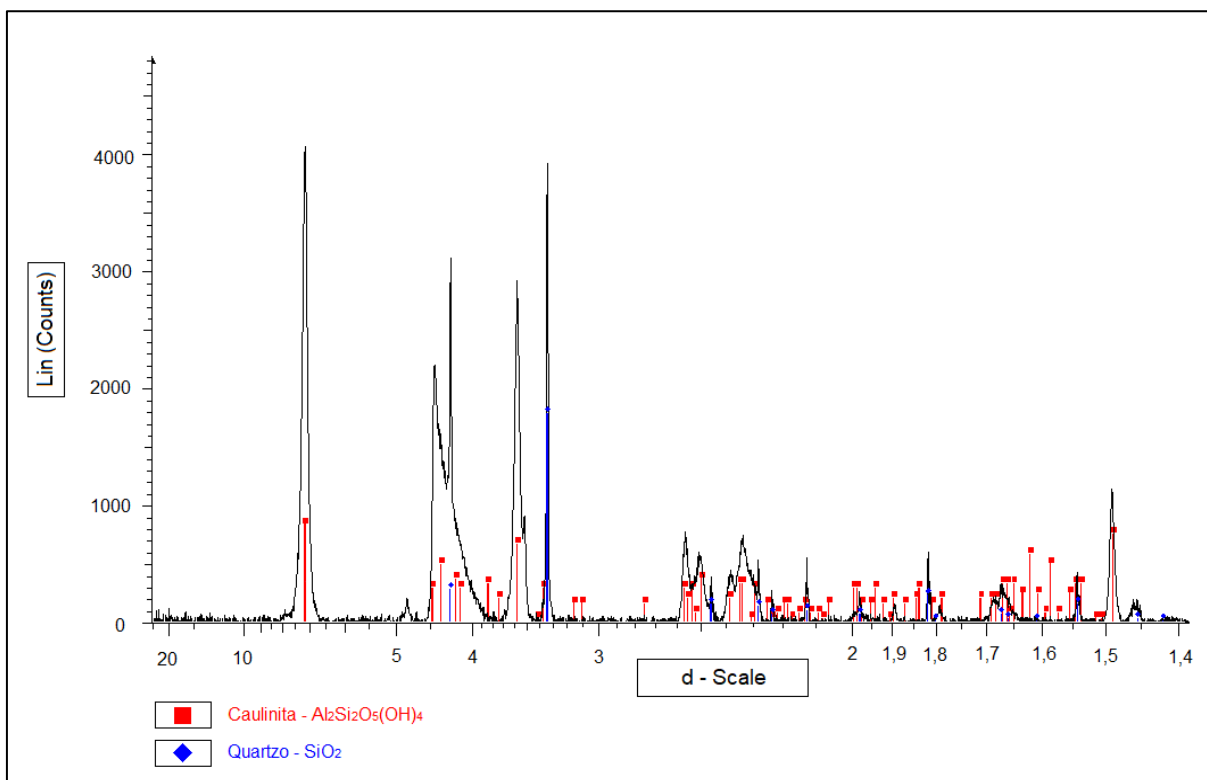


Figura 25: Difração de raios-X da amostra *Run of mine* (ROM).

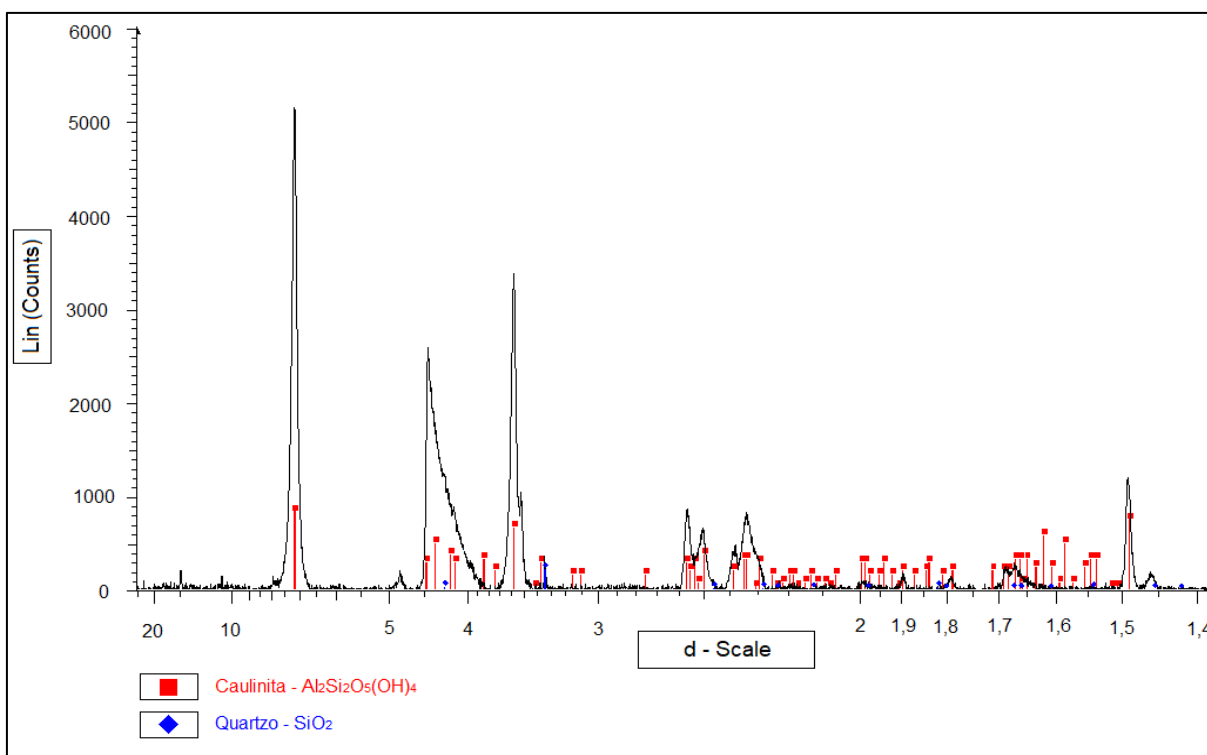


Figura 26: Difração de raios-X da amostra < 0,053 mm fino.

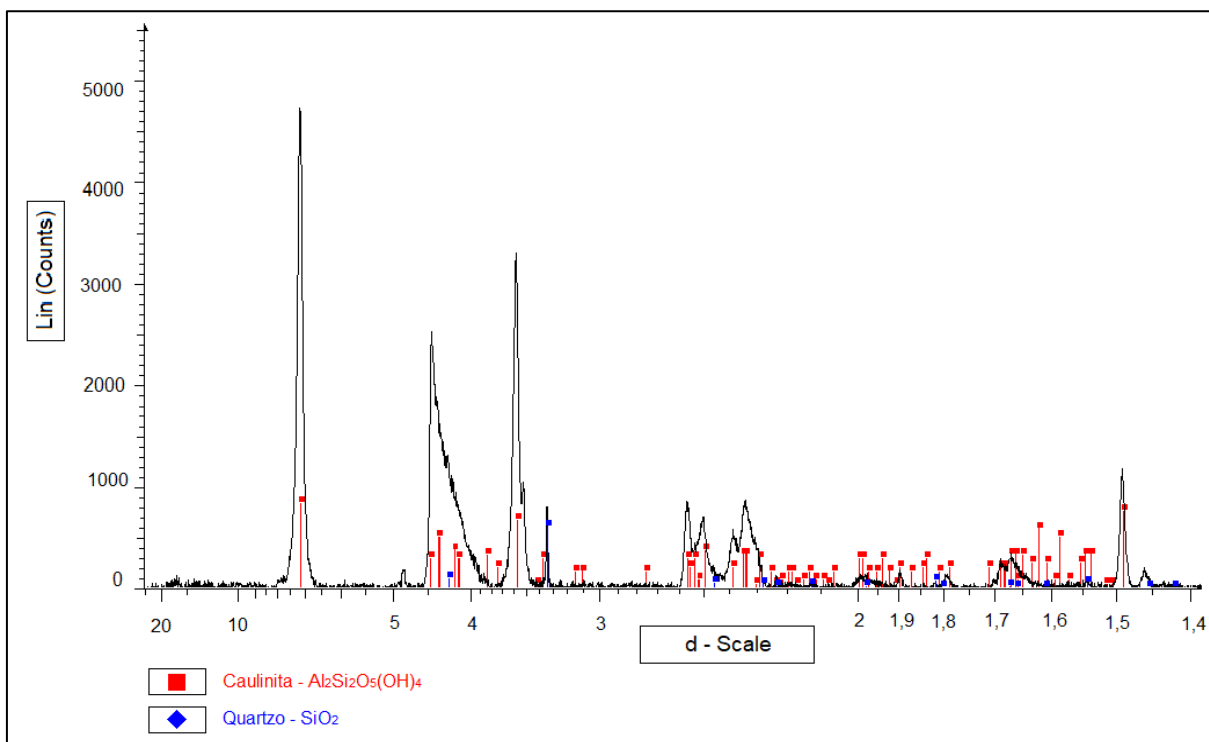


Figura 27: Difração de raios-X da amostra < 0,044 mm fino.

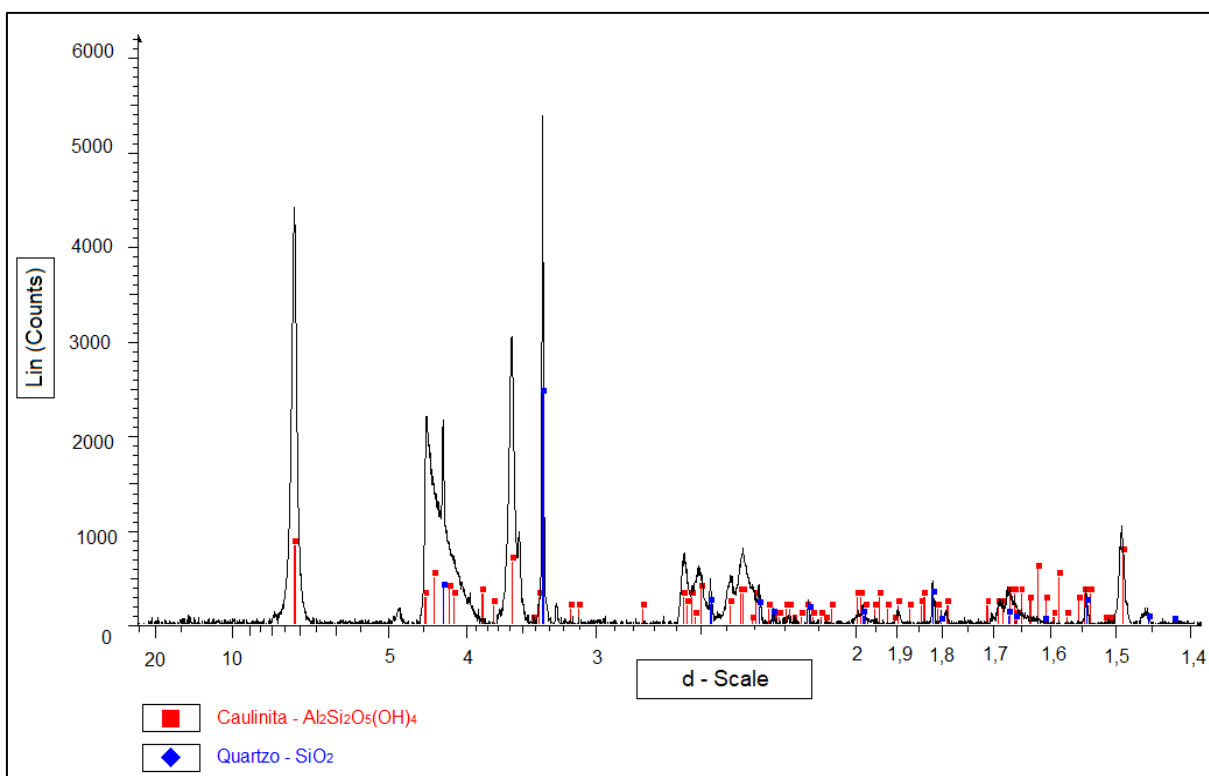


Figura 28: Difração de raios-X da amostra < 0,044 mm grosso.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV com EDS

A Figura 29 apresenta as imagens do Caulim antes e depois do beneficiamento. Em destaque, observa-se a comparação do material *Run of mine* (A), com o material grosso da peneira 0,044 mm (B), e com a concentração fina da mesma peneira de 0,044 mm (C).

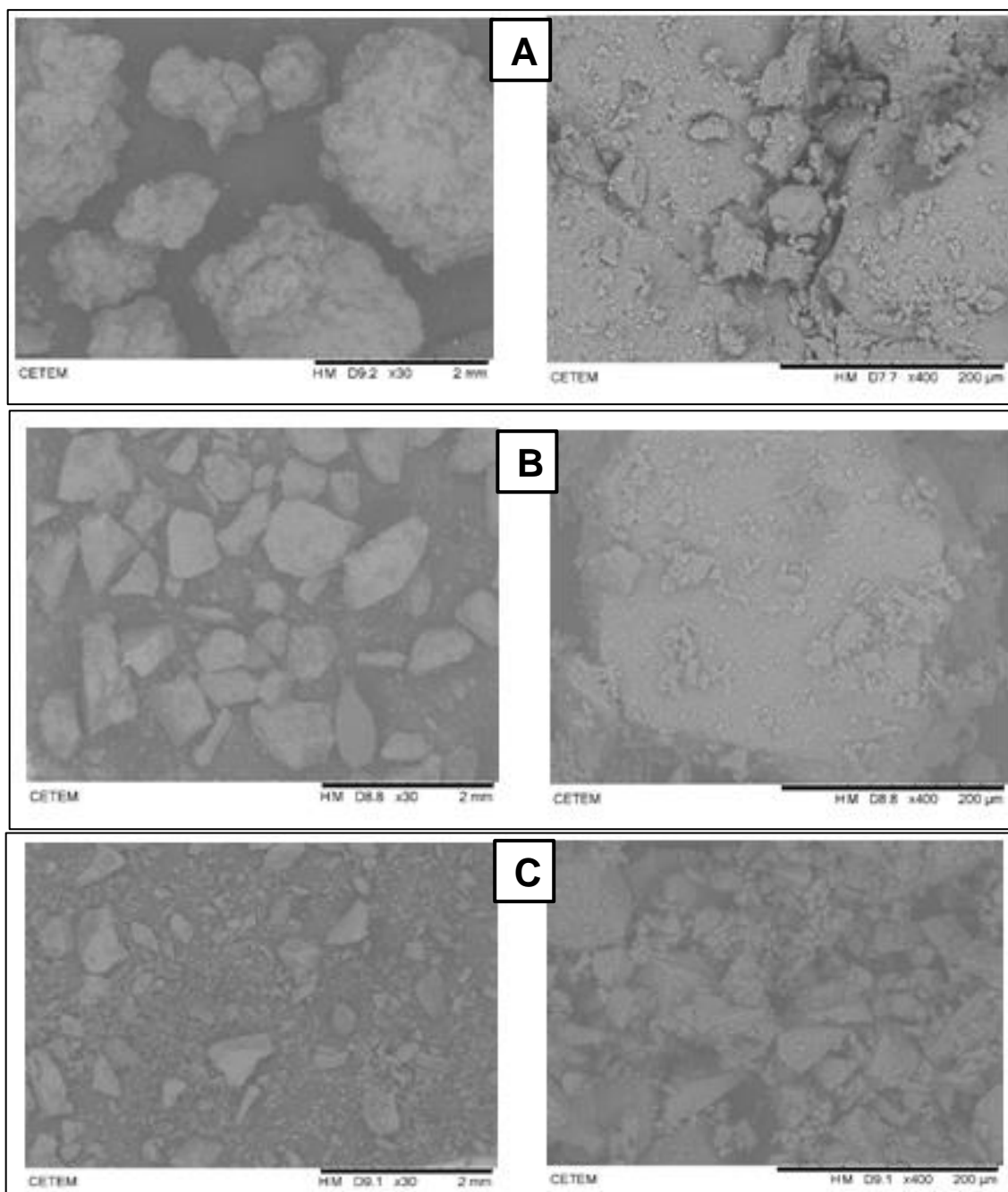


Figura 29: A - Imagem da amostra Run of mine com ampliação de 30 e 400x; B - Imagem da amostra 0,044 mm grosso com ampliação de 30 e 400x; C - Imagem da amostra 0,044 mm fino com ampliação de 30 e 400x.

A partir das análises morfológicas das imagens do caulim pelo MEV, acopladas a composição química do minério pelo EDS, observa-se o resultado da amostra *Run of mine* (Figura 30), com a prevalência de grãos não uniformes e a presença de silício (~25%), alumínio (~25%) e oxigênio (~50%), associados aos minerais quartzo e caulinita.

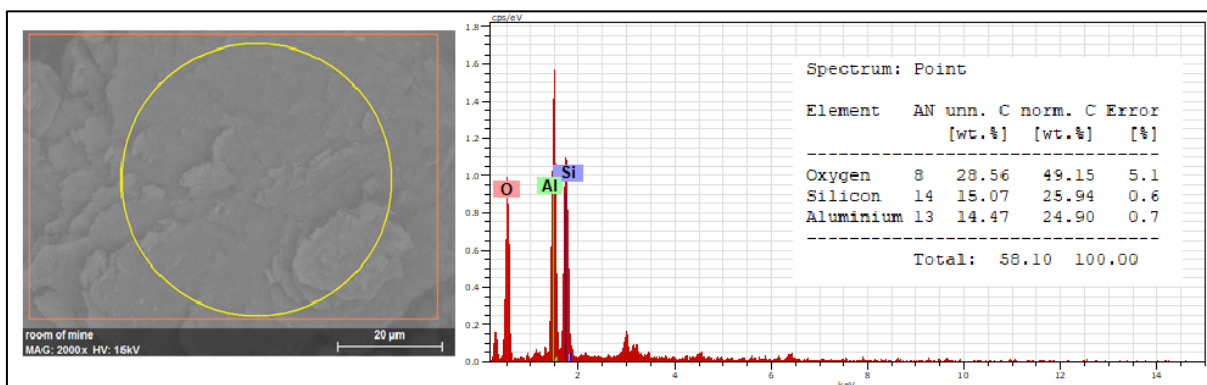


Figura 30: MEV Run of mine.

As análises composicionais pelo EDS na amostra 0,053 grosso, indica a presença de elementos anômalos aos das demais amostras, corroborando com a análise do FRX.

A Figura 31, apresenta uma concentração alta de fósforo e cálcio, enquanto que a imagem 32 nos mostra uma forte presença do enxofre e do bário, podendo se tratar de uma barita.

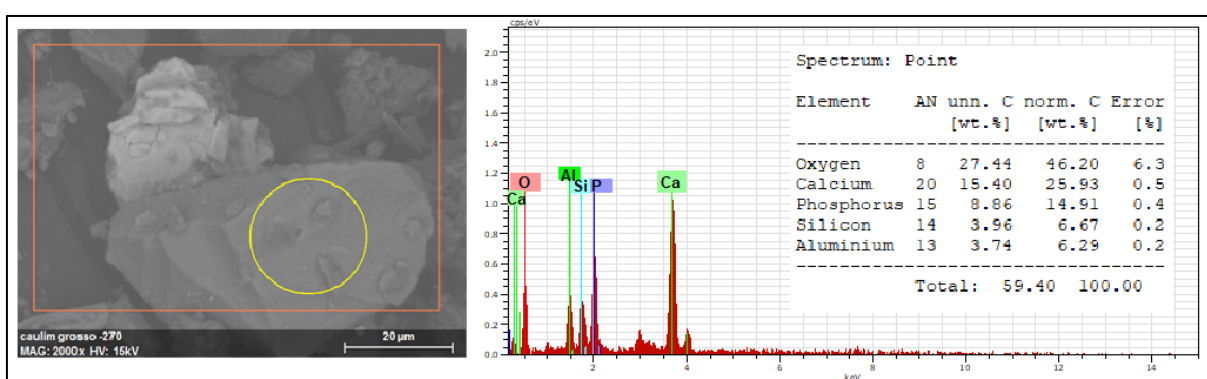


Figura 31: MEV com EDS da amostra 0,053 mm grosso 1.

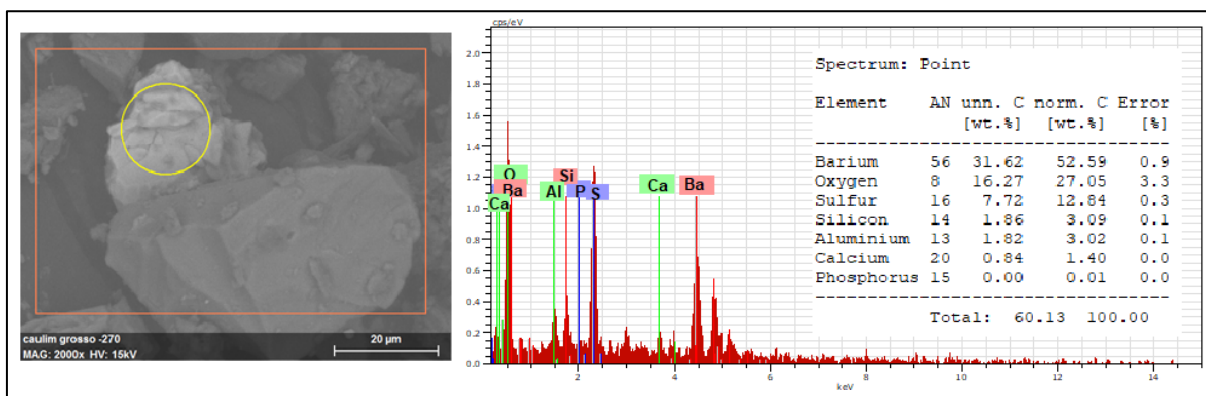


Figura 32: MEV com EDS da amostra 0,053 mm grosso 2.

As demais Figuras 33 a 35, apresentam composições parecidas, com cerca de 55% de Oxigênio e 20% de alumínio e silício, confirmando a presença principalmente da caulinita e, também, do quartzo.

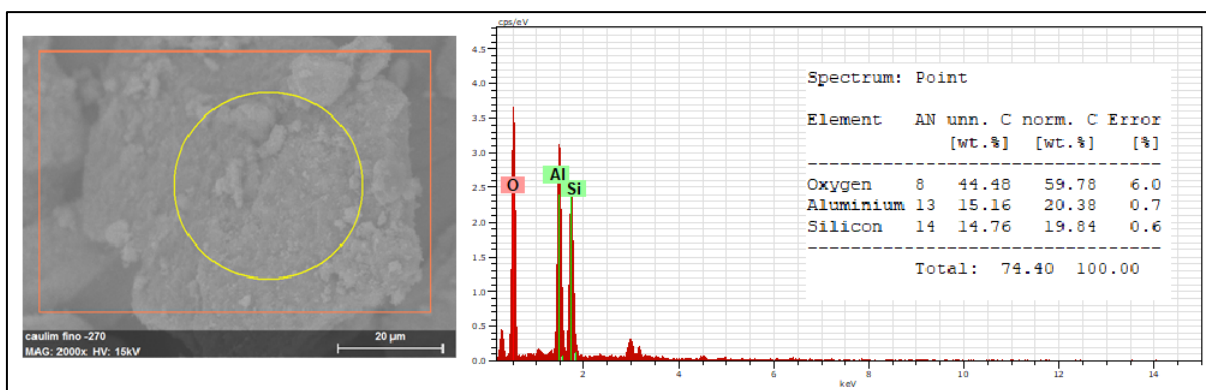


Figura 33: MEV com EDS da amostra 0,053 mm fino.

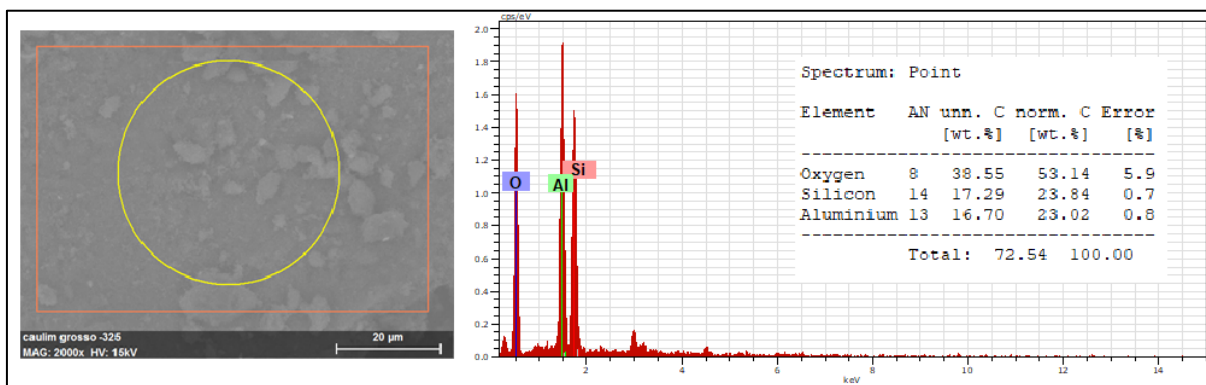


Figura 34: MEV com EDS da amostra 0,044 mm grosso.

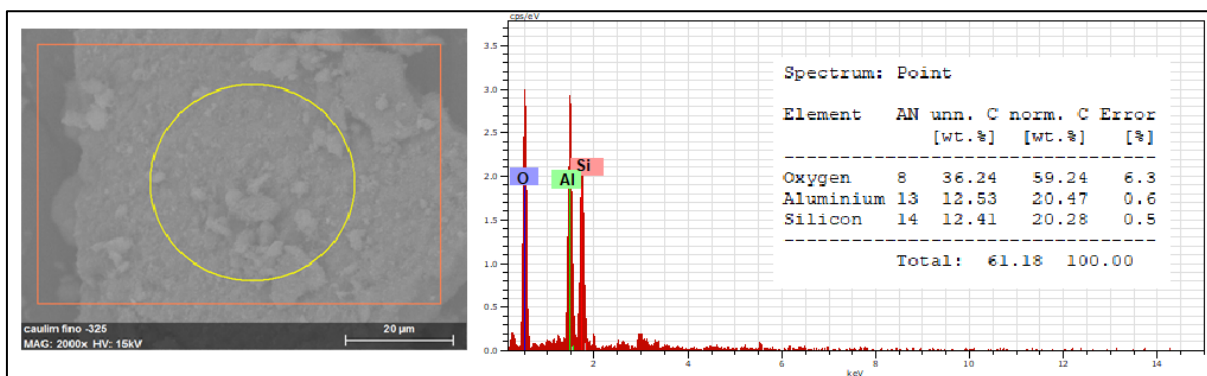


Figura 35: MEV com EDS da amostra 0,044 mm fino.

5.6 Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho foi utilizada como forma complementar da análise mineralógica do DRX (Figuras 36 a 40).

O primeiro espectro corresponde a região entre 3.695 e 3.655 cm^{-1} , onde as absorções indicam o estiramento das hidroxilas externas (livre da superfície interna, $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$) e, em 3626 cm^{-1} , das hidroxilas octaédricas internas ($\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$), que se encontram voltadas para as cavidades interlamelares. Essa região é a principal referência na identificação da caulinita, e foi observada em todas as cinco amostras.

Uma pequena inflexão na região de 930 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação das ligações $\text{Al}-\text{OH}-\text{Fe}$. Esse tipo de ligação é indicativo da substituição de Al por Fe na estrutura cristalina da caulinita.

Entre 720 e 445 cm^{-1} observa-se as bandas características da ligação Si-O, presentes tanto no quartzo quanto na caulinita. As regiões próximas à 1100 cm^{-1} , também são características de vibração da ligação Si-O.

E novamente se observa um comportamento anômalo, na amostra 0,053 mm grosso. É possível se observar bandas na região entre 3.000 e 2.150 cm^{-1} que são incomuns na literatura que trata dos minerais de caulim, e provavelmente registram a presença dos minerais de bário, cálcio e fósforo encontrados.

Os resultados obtidos estão de acordo com a pesquisa de Qtaitat e Al-Trawneh (2005), que serviu de base para a interpretação dos resultados.

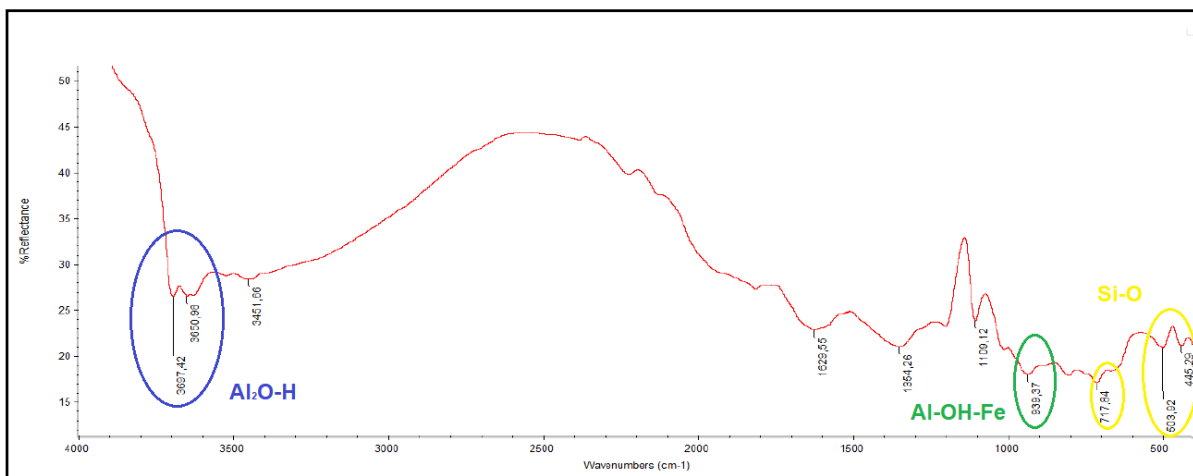


Figura 36: Espectro Infravermelho da amostra ROM.

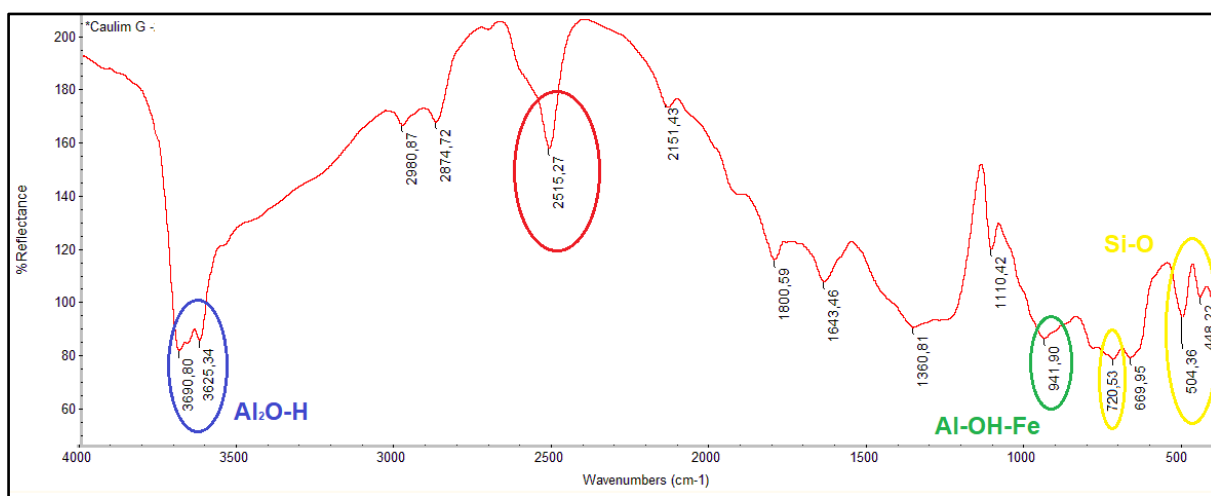


Figura 37: Espectro Infravermelho da amostra 0,053 mm grosso.

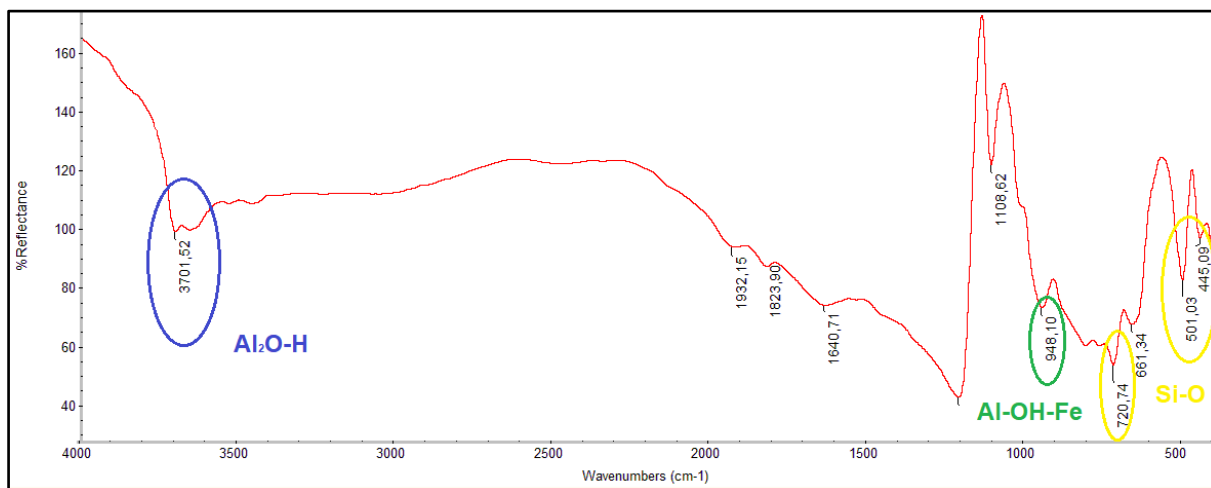


Figura 38: Espectro Infravermelho da amostra 0,053 mm fino.

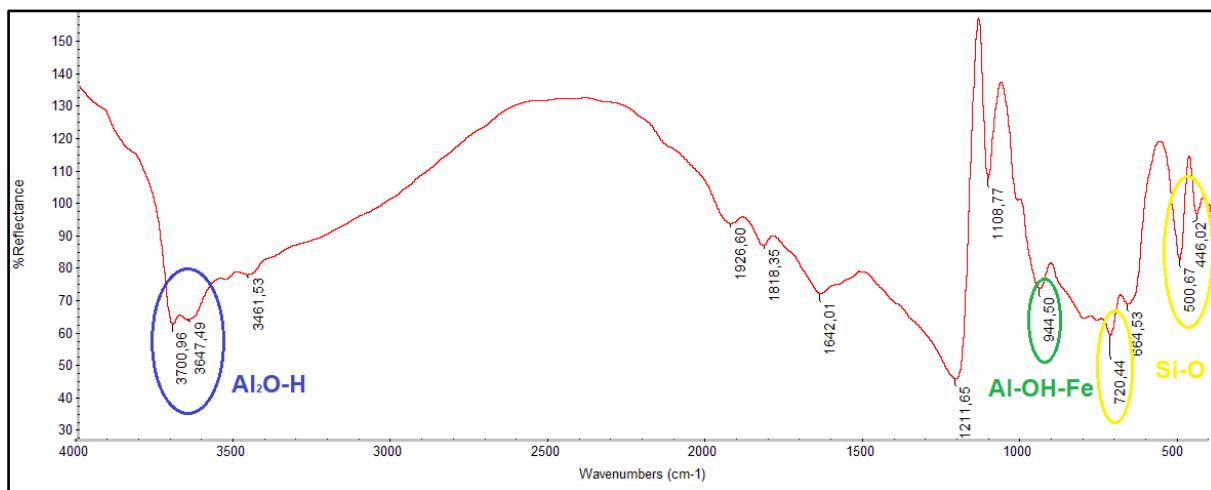


Figura 39: Espectro Infravermelho da amostra 0,044 mm grosso.

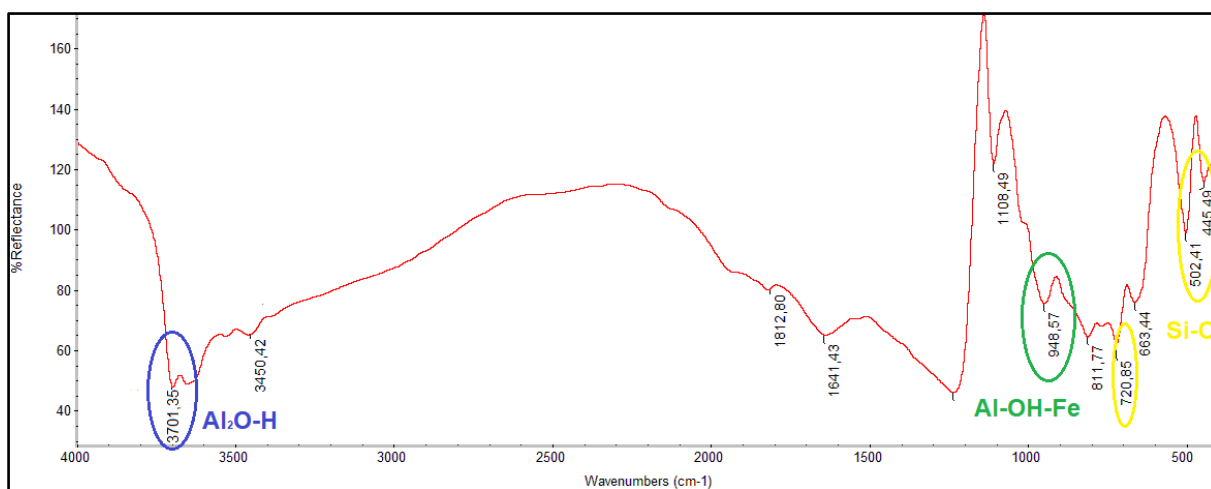


Figura 40: Espectro Infravermelho da amostra 0,044 mm fino.

6 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o material avaliado apresenta em sua composição inicial quartzo e caulinita e que o processo de peneiramento foi responsável em retirar quase todo o quartzo na peneira de 1,68 mm, correspondendo a 9% do material. A caulinita fica concentrada na peneira de 0,053 mm e abaixo de 0,044 mm, correspondendo a cerca de 91% do material.

Constatou-se que apenas utilizando-se de algumas técnicas no processo de beneficiamento, teve-se um resultado positivo na concentração final da caulinita. Para a avaliação se o material pode ser utilizado nas indústrias de papel e tinta, é preciso se fazer análise de alvura.

Contanto, por apresentar esses bons índices de concentração final da caulinita no beneficiamento, entendemos que este caulim satisfaça as exigências para setores como os de concreto, catalisador, borracha, entre outros.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM), 2016. **Sumário Mineral V.36**. <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016>. Acesso em dezembro de 2018.

BERTOLINO, L.C. 2000. **Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim da região de Prado - BA, visando a sua utilização na indústria de papel**. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 149 p.

BERTOLINO L. C., TOREM M. L., SCORZELLI R. B. e ROSSI A. M., 2012. **CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E BENEFICIAMENTO DO CAULIM DE PRADO (BA)**. HOLOS, Ano 28, Vol 5

CHEN, P. Y., LIN, M. L. e ZHENG, Z., 1997. *On the Original of the name Kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China*. *Applied Clay Science*, v. 12, pp 1 -25.

DANTAS, M.E. e MEDINA, A.I. de M., 2000. **GEOMORFOLOGIA DA COSTA DO DESCOBRIMENTO - EXTREMO SUL DA BAHIA: MUNICÍPIOS DE PORTO SEGURO E SANTA CRUZ CABRÁLIA**. Projeto Porto Seguro/ Santa Cruz Cabrália, Salvador, BA, CPRM-SUREG/SA.

LUZ, A. B. e DAMASCENO, E. C., 1993. **Caulim: Um mineral industrial importante**. *Tecnologia Mineral*, v. 65, Centro de Tecnologia Mineral.

LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A. e BERTOLINO, L. C., 2005, **Caulim - Usos e Especificações**. LUZ A. B. e LINS F. F (eds) *Rochas e Minerais Industriais*, 1 ed., cap. 11, pp. 237 – 255 Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.

LUZ, A. B. e CHAVES. A. P., 2000. **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel**. *Rochas e Minerais industriais*, v. 01, Centro de Tecnologia Mineral.

MÁRTIRES R. A. C., 2009. **Sumário Mineral, Caulim**. Série estatísticas e economia mineral, DNPM.

MONTEIRO, D. A. IAROZ, K. C., MARQUES, R. G. e BRINATTI A. M., 2008. **Substituição do Caulim por Carbonato de Cálcio no Processo Industrial do Papel**. UEPG, Ponta Grossa, PR, Brasil.

MORAES FILHO, J.C.R.; MELLO, R.C. e SAADI, A., 1999. **Geologia. Projeto Porto Seguro/Santa Cruz Cabralia**. Salvador, CPRM-SUREG/SA.

SCAPIN, M. A., 2003. **Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaios em Argilominerais**. Dissertação de M. Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, SP, Brasil.

SILVA, F. A. G., 2007. **Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN)**. Dissertação de M. Sc., CETEM/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOUZA, J. D., MELO, R. C. e KOSIN, M., 2003. **MAPA GEOLÓGICO DO ESTADO DA BAHIA**. CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL.

PORPHÍRIO N.H., BARBOSA M. I. e BERTOLINO L. C., 2000. **Caracterização Mineralógica de Minérios**. Tratamento de Minérios, 5 ed, cap. 03, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.

QTAITAT, M. A., & AL-TRAWNEH, I. N. ,2005. **Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,

RIBEIRO, R. C., 2018. **Caracterização Tecnológica de uma amostra de Caulim**. Relatório Técnico CETEM. Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.